ÜBER DIE
BILDUNG VON HARNSTOFF
BEI DER
ELEKTROLYSE MIT GLEICHSTROM
UND ÜBER
ACETAMIDINNITRAT.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT BASEL
VON

CARL STUTZ
AUS WINTERTHUR.

BASEL
FRIEDRICH REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
1911.

ÜBER DIE
BILDUNG VON HARNSTOFF
BEI DER
ELEKTROLYSE MIT GLEICHSTROM
UND ÜBER
ACETAMIDINNITRAT.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT BASEL
VON

CARL STUTZ
AUS WINTERTHUR.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

BASEL
FRIEDRICH REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
1911.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 3. Mai 1911.

Prof. Dr. *Rud. Fueter*,
Prodekan.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0060

Theoretische Einleitung.

E. Drechsel[1]) hat im Jahre 1880 eine Arbeit veröffentlicht, in der er sich zur Aufgabe stellte, gewisse im lebenden Organismus beobachtete chemische Umsetzungen mit Hilfe des Wechselstromes oder richtiger des kommutierten Gleichstromes herbeizuführen.

Der von Drechsel zu diesen Untersuchungen anfangs verwendete Strom wurde durch eine Batterie von einigen Grove'schen Elementen geliefert und mittelst eines selbsttätigen, rasch gehenden Kommutators fortwährend umgekehrt.

Drechsel nahm nun an, dass die unter diesen Umständen an jeder Elektrode eintretende rasch aufeinanderfolgende Reduktions- und Oxydationswirkung die Möglichkeit gewähre, aus dem zu untersuchenden Körper in wässeriger Lösung Wasser abzuspalten und damit künstlich dieselbe Wirkung zu erzielen, die die Vorgänge im Organismus zur Folge haben.

Von dieser Überlegung ausgehend, untersuchte Drechsel unter Verwendung von Platinelektroden die Wirkung des Wechselstromes auf eine wässerige Lösung von Ammoniumkarbaminat. $NH_2 . CO . O . NH_4$.

Aus Ammoniumkarbaminat entsteht durch Wasserentzug Harnstoff, was Basarow[2]) durch Erhitzen des trockenen Salzes im geschlossenen Rohr auf 130° bis 140° gezeigt hat.

[1]) J. pr. Ch. [2], XXII, pag. 476.
[2]) J. pr. Ch. [2], I, pag. 283.

Aus dieser Reaktion auf die Bildung des Harnstoffs im Organismus weitgehende Schlüsse ziehen zu wollen, geht nicht an, weil sie unter Bedingungen stattfindet, die im Organismus nie möglich sind. Die Bildung von Harnstoff durch Elektrolyse einer Ammonkarbaminatlösung bei gewöhnlicher Temperatur würde sich viel besser an die Harnstoffbildung im Organismus anschliessen. Die von Drechsel vertretene Ansicht über die Bildung von Harnstoff im Organismus aus dem Vereinigungsprodukt von Kohlensäure und Ammoniak, dem Ammoniumkarbaminat, würde durch sie wesentlich gestützt.

Bei der Elektrolyse der erwähnten Lösung mit Wechselstrom zwischen Platinelektroden erhielt nun Drechsel neben reichlich entstehenden komplexen Platinammoniakkarbonaten, deren Bildung und Zusammensetzung B. Gerdes[1]) einer eingehenden Untersuchung unterwarf, sehr kleine Mengen von Harnstoff. Die Trennung des letztern von den Platinammoniakkomplexsalzen und seine Reinigung von einem fettähnlichen, nicht untersuchten Körper geschah durch Behandlung mit absolutem Alkohol und Essigsäureester, durch Fällung des Harnstoffs mittels Merkurinitratlösung[2]) und Zersetzung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff. Der Nachweis des Harnstoffs wurde geführt durch Fällung aus der konzentrierten Lösung mit Salpetersäure, Oxalsäure und Palladiumchlorür, durch die Biuretreaktion und durch Überführung einer gewogenen Menge (0,0274 gr) des kristallisierten Harnstoffs in sein salpetersaures Salz.

Den Vorgang der Wasserabspaltung durch die oxydierende Wirkung des Wechselstromes stellt Drechsel, indem er rein hypothetische, nicht isolierte und nicht existierende Zwischenprodukte annimmt, durch die Gleichungen dar:

[1]) J. pr. Ch. [2], XXVI, pag. 257.
[2]) Liebig, Ann. 85, pag. 289.

1. $NH_2\,COO\,NH_4 + H_2 = NH_2\,CO \cdot NH_4 + H_2O.$
2. $NH_2\,CO \cdot NH_4 + O = NH_2\,CO \cdot NH_2 + H_2O.$

oder

1. $NH_2\,COO\,NH_4 + O = NH_2COO\,NH_2 + H_2O.$
2. $NH_2\,COO\,NH_2 + H_2 = NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O.$

Die bei seiner elektrolytischen Harnstoffbildung stets nur sehr geringe Ausbeute an Harnstoff erklärt sich D r e c h s e l aus einer möglicherweise stattfindenden Regeneration der ursprünglichen Substanz durch den zweiten Stromstoss in der umgekehrten Richtung und stellt diese Reaktion dar durch die Gleichungen

$NH_2 \cdot CO \cdot O\,NH_4 + O = NH_2 \cdot CO \cdot O\,NH_2 + H_2O.$

$NH_2\,COO\,NH_2 + H_2 = NH_2 \cdot CO\,O\,NH_4.$

Es sei hier noch erwähnt, dass G e r d e s bei Gelegenheit seiner bereits erwähnten Arbeit beobachtete, dass eine Lösung von gewöhnlichem käuflichen Ammonkarbonat bezüglich der Harnstoffbildung die gleichen Dienste leistet, wie die Ammoniumkarbaminatlösung.

Auch die Synthese der Phenolätherschwefelsäure, die im Organismus aus Phenol und Schwefelsäure entsteht, suchte D r e c h s e l auf dem begangenen Weg zu verwirklichen. Tatsächlich gelang es ihm auch, durch Wechselstromelektrolyse einer Lösung von Phenol und Magnesiumsulfat bei Gegenwart von Magnesiumbikarbonat die Bildung der Phenolätherschwefelsäure oder Phenylschwefelsäure $C_6H_5O \cdot SO_2 \cdot OH$ nachzuweisen, wobei er zur Erklärung der Wasserabspaltung ähnliche Gleichungen anführt, wie bei der Harnstoffsynthese.

Um den Nachweis zu führen, dass das Platin bei der Elektrolyse der Karbaminatlösung keine besondere Rolle spiele, ersetzte er die Platinelektroden durch solche aus Graphit und konnte bei der Elektrolyse mit Wechselstrom ebenfalls die Bildung von Harnstoff nachweisen.

---

[1]) J. pr. Ch. [2], XXIX, pag. 234.

Bestimmte Angaben über die Ausbeute an Harnstoff bei seiner Synthese gibt Drechsel nicht; dass sie aber immer nur sehr gering gewesen ist, lässt sich wohl daraus schliessen, dass Drechsel für die einzig durchgeführte quantitative Bestimmung nur 0,0274 gr zur Verfügung standen.

Die Erklärung Drechsels von der Bildung des Harnstoffs durch wechselweise Reduktion und Oxydation mit seinen hypothetischen, unwahrscheinlichen Zwischenprodukten ist in dieser Form heute natürlich nicht mehr aufrecht zu erhalten. Nach den eingehenden Untersuchungen von A. Brochet[1]), von Le Blanc, von Ruer u. a. über die Art der Wechselstromwirkung darf als festgestellt betrachtet werden, dass die Wechselstromelektrolyse aus wässeriger Lösung, wenn keine unlöslichen Stoffe an den Elektroden abgeschieden werden, kein Produkt liefern kann, das nicht auch durch Gleichstrom gebildet würde. Der Wechselstrom kann oxydierend oder reduzierend wirken, je nachdem der Elektrolyt oxydierbar oder reduzierbar ist.

Die Bildung von Harnstoff bei der Elektrolyse einer Ammoniumkarbaminatlösung zwischen Graphitelektroden erklärt sich aus der oxydierenden Wirkung des Wechselstromes, wobei das Elektrodenmaterial den Kohlenstoff für die Harnstoffsynthese liefert. Es lässt sich dies schliessen aus der Tatsache, dass bei der elektrolytischen Oxydation einer Kohlenanode in Ammoniaklösung, wie Millot[2]) festgestellt hat, Harnstoff entsteht. Die Menge des unter diesen Bedingungen entstehenden Harnstoffs ist aber nur gering; bei mehrtägiger ununterbrochener Elektrolyse von wässerigem Ammoniak erhielt Millot ca. 1 gr; aus Drechsels Angaben lässt sich schliessen, dass er aus Ammonkarbaminatlösung an Graphitanoden mit Wechselstrom diese Ausbeute nicht erreicht hat.

---

[1]) Zeitschrift f. Elektrochemie XI, pag. 453.

[2]) Comptes rendus de l'Académie des sciences 101, pag. 432 (1885); 103, pag. 153 (1886).

Es ist auch anzunehmen, dass die Bildung von Harnstoff durch Oxydation der Kohlen- oder Graphitanode reichlicher eintreten wird bei Anwendung von Gleichstrom, als bei Anwendung von Wechselstrom, besonders wenn eine hohe Wechselzahl in Betracht kommt.

Die Drechsel'sche Synthese des Harnstoffs aus Ammoniumkarbaminat oder -karbonat mittels Graphitanoden ist also keine spezifische Wechselstrom-, sondern eine Gleichstromreaktion; Kappeler[1]) erhielt auch bei der elektrolytischen Oxydation von Anoden aus Graphit, Bogenlichtkohle, Koks und gesägter Retortenkohle in gesättigter Ammonkarbonatlösung Harnstoff in geringer Ausbeute.

Für die Erklärung des ersten der Drechsel'schen Versuche kann uns aber der Versuch mit den Graphitelektroden nicht dienen.

Durch Elektrolyse einer gesättigten Ammonkarbonatlösung zwischen Platinelektroden mittels Gleichstrom entsteht, wie Kappeler untersucht hat, auch bei Variation der Versuchsbedingungen keine Spur von Harnstoff, wohl aber durch Oxydation des Ammoniaks Salpetersäure bezw. Ammoniumnitrat, daneben löst sich an der Anode eine Spur Platin auf, das sich an der Kathode als Platinschwarz niederschlägt.

Bei Gelegenheit dieser letztgenannten Versuche hat nun Kappeler gefunden, dass bei der Elektrolyse einer gesättigten Ammonkarbonatlösung, wenn ihr fertiger Harnstoff zugesetzt wird, dieser durch Gleichstrom und intermittierten Gleichstrom vollständig zerstört wird. Er vermutet, dass die Harnstoffzerstörung veranlasst werde durch das zur Bildung der Salpetersäure an der Platinanode sich einstellende hohe Oxydationspotential.

Die wahrscheinlichste Erklärung für die Drechsel'sche Harnstoffsynthese findet Kappeler auf Grund dieser Beobachtung der anodischen Harnstoffzerstörung

---

[1]) Dissertation Basel 1908.

in der Annahme, dass bei der Elektrolyse einer Ammonkarbonatlösung mit Gleichstrom wie mit Wechselstrom wohl Harnstoff entsteht, dass derselbe aber im ersten Fall infolge des hohen, durch die Salpetersäurebildung bedingten Oxydationspotentials sofort wieder zerstört wird. Die Drechsel'sche Harnstoffsynthese auch bei Anwendung von Platinelektroden ist durch die anodische Wirkung des Wechselstromes, etwa durch Einwirkung des nascierenden Kohlendioxyds auf Ammoniak zu erklären, ist also eine Gleichstromreaktion; die Bildung von Harnstoff ist möglich, weil infolge des fortwährend raschen Polwechsels das Oxydationspotential nie so stark ansteigen kann, dass die Zerstörung des Harnstoffs in bedeutendem Masse Platz greift, sodass der einmal entstandene Harnstoff bei der Gleichstromelektrolyse vollständig, bei der Wechselstromelektrolyse nur zum Teil wieder zerstört wird.

Drechsel arbeitete bei seinen Versuchen zur Harnstoffbildung mit kommutiertem Gleichstrom von verhältnismässig geringer Wechselzahl. Da die Bildung von Harnstoff durch Wechselstrom sich erklärt aus der Wirkung des anodischen Stromstosses, so wird die Möglichkeit der Harnstoffbildung auf diesem Weg offenbar im selben Masse abnehmen, in dem die Wechselzahl des kommutierten Gleichstromes höher gewählt wird. Es ist deshalb wohl erklärlich, dass E. Szarvasy[1]) und W. Löb[2]), die im Gegensatz zu Drechsel mit Maschinenwechselstrom von viel grösserer Wechselzahl arbeiteten, bei einer Wiederholung der Drechsel'schen Versuche keine Spur von Harnstoff mehr nachweisen konnten. Dass die bei der elektrolytischen Oxydation einer Ammoniumkarbonatlösung eintretende reichliche Nitratbildung die Bildung von Harnstoff nicht aufkommen lässt, ist nach dem Gesagten evident.

[1]) Chem. Ztg. 34, pag. 186 (1910).
[2]) Ztschr. f. Elektrochemie 16, pag. 613 (1910).

Es sei deshalb vorerst auf die eingehenden Untersuchungen von Fr. Fichter und H. Kappeler[1]) über die elektrolytische Oxydation des Ammoniumkarbonats hingewiesen; es lassen sich hierbei gleichzeitig die Verhältnisse übersehen, die bei den elektrolytischen Untersuchungen Kappelers in seiner Lösung vorgelegen und die Bildung von Harnstoff verhindert haben.

In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von E. Müller und F. Spitzer[2]) über die elektrolytische Oxydation von alkalischer Ammoniaklösung erhielten die genannten Autoren an Platin weitaus die besten Ausbeuten an Ammonnitrat. In viel geringerem Grad tritt Oxydation zur Salpetersäure ein bei Verwendung von Anoden aus Blei, Eisen, Graphit, Palladium; an Anoden aus Kupfer, Bogenlichtkohle, Retortenkohle und Kokksstücken konnte die Bildung von Salpetersäure bei noch geringerer Ausbeute nachgewiesen werden.

Es liesse sich vermuten, dass an Anoden, an denen nur geringe Salpetersäureausbeute nachzuweisen ist, Harnstoff sich bilden könnte; allein schon Kappeler wies nach, dass an Anoden aus Eisen, Blei und Palladium keine Spur von Harnstoff entsteht.

Die Hauptbedingung für die Oxydation des Ammoniaks zur Salpetersäure liegt in der Alkalinität der Lösung. Ammonsalze von starken Säuren, die nicht hydrolytisch gespalten werden, können keine Salpetersäure geben; eine neutrale Lösung von Ammonsulfat z. B. gibt bei der elektrolytischen Oxydation keine Salpetersäure.

Andererseits ist jedes hydrolytisch gespaltene Ammonsalz ebenso zur Nitratbildung befähigt, wie eine Ammonkarbonatlösung, was an einer Lösung von Ammoniumtetraborat $(NH_4)_2 B_4 O_7 + 4 H_2O$ in der genannten Untersuchung festgestellt wurde.

Für die günstigste Ausbeute an Nitrat bei der Oxy-

[1]) Ztschr. f. Elektrochemie 15, pag. 937 (1909).
[2]) Ber. 38, pag. 778 (1905); 38, pag. 1188 (1905).
[3]) Vergl. Elbs Ztschr. f. Elektrochemie 2, pag. 247.

dation einer gewöhnlichen oder ammoniakalischen Ammonkarbonatlösung ist, wie Kappeler gezeigt hat, eine bestimmte Hydroxylionenkonzentration Bedingung. Alle Änderungen der Versuchsbedingungen, soweit die Verdünnung der Lösung, das Verhältnis des Ammoniakgehaltes zum Kohlensäuregehalt der Lösung und die Temperatur in Betracht fallen, bewirken in letzter Linie eine Änderung der Hydroxylionenkonzentration und damit eine Vermehrung oder Verminderung der Ausbeute an Ammonnitrat, und zwar nimmt die Ausbeute innerhalb gewisser Grenzen mit der Hydroxylionenkonzentration und der Stromdichte zu.

Kappeler hat gezeigt, dass in einer ammoniakhaltigen Ammoniumkarbonatlösung, die in bezug auf Ammoniak 5,112 und in bezug auf Kohlensäure 2,844 normal ist, die für eine günstige Nitratausbeute notwendige Hydroxylionenkonzentration direkt gegeben ist.

Bei Verwendung dieser Lösung gelang es Kappeler, unter Beobachtung der aus einer Reihe von Versuchen hervorgegangenen Resultate, eine nahezu quantitative Ausbeute an Nitrat, berechnet auf die angewandte Strommenge, zu erhalten.

Es sei noch erwähnt, dass Kappeler während der grossen Zahl seiner Versuche nie Ammonnitrit beobachtet hat.

Die gasanalytische Verfolgung der Reaktion ergab an der Kathode neben Ammoniak und Kohlendioxyd Wasserstoff, an der Anode neben Ammoniak und Kohlendioxyd Sauerstoff. Das Auftreten von Stickstoff an der Anode beobachtete Kappeler nicht im Gegensatz zu A. Brochet und G. Boiteau[1]), die in ähnlicher Weise die elektrolytische Oxydation von Ammoniak zu Ammonnitrat studierten, die aber mit viel höhern Ammoniakkonzentrationen arbeiteten.

[1]) Bull. Soc. chim. de France [4], 5, pag. 667 (1909); vergl. Chem. Ztg. 33, pag. 629 (1909).

Die quantitative Untersuchung sämtlicher durch den Strom verursachten Reaktionen ergab, dass die gesamte verwendete Strommenge mit den gefundenen Mengen von Nitrat, Sauerstoff und Wasserstoff übereinstimmte; es wurde also weder ein anderes Produkt der Elektrolyse, noch ein Stromverlust beobachtet.

I. Über die Bildung von Harnstoff bei der Elektrolyse einer ammoniakalischen Ammoniumkarbaminatlösung mit Gleichstrom.

Um mittels Gleichstrom aus einer Ammonkarbonatlösung Harnstoff darzustellen, handelt es sich darum, Bedingungen zu finden, unter denen der an der Anode einmal entstandene Harnstoff nicht oder doch wenigstens nicht vollständig wieder zerstört wird.

Diese Bedingung wird erfüllt durch Anwendung einer sowohl an Ammoniak, wie an Ammonkarbonat gesättigten Lösung als Elektrolyt, die in folgender Weise erhalten wurde.

Man sättigt konzentriertes Ammoniak durch mehrtägiges Schütteln bei Zimmertemperatur mit gewöhnlichem käuflichem, gepulvertem Ammonkarbonat, das sich im konzentrierten Ammoniak sehr reichlich auflöst und in der Lösung zum grössten Teil in Ammoniumkarbaminat übergeht[1]); man leitet dann unter Abkühlung auf Zimmertemperatur, da sich die Lösung sonst zu Ungunsten der Ammoniakaufnahme erwärmen würde, wiederholt Ammoniak ein, wobei man von Zeit zu Zeit weitere Mengen von festem Salz hinzufügt.

Ich erhielt schliesslich eine als Elektrolyt verwendete Lösung, die in bezug auf Kohlendioxyd 7,950, in bezug auf Ammoniak 16,885 fach normal war.

Die Lösung war bei einer Temperatur von 15° sowohl an Ammoniak, wie an Ammonkarbonat gesättigt; wurde sie in einem kältern Raum stehen gelassen, so schieden

[1]) E. Divers, Chem. News 22, pag. 73 (1870); Journal of the chem. Society of London 23, pag. 171 (1870).

sich aus der Lösung allmählich Kristalle ab von der durch Analyse festgestellten Zusammensetzung $(NH_4)_2CO_3 + H_2O$, also neutrales Ammonkarbonat; auch die qualitative Reaktion bewies, dass dem ausgeschiedenen Salz kein Ammoniumkarbaminat beigemengt war.

In der gesättigt ammoniakalischen Lösung dagegen findet sich die Kohlensäure fast ausschliesslich in Form von Ammoniumkarbaminat vor. Denn eine mit Wasser stark verdünnte Probe der Lösung ergab bei Zusatz von Baryumchloridlösung nur eine schwache Fällung von Baryumkarbonat, dagegen ergab nach Filtration des Niederschlages das Filtrat beim Erwärmen einen sehr starken Niederschlag von Baryumkarbonat.

Die Elektrolyse wurde in einem zylindrischen Glas von Becherform vorgenommen; als Anode diente ein von kaltem Wasser durchflossenes Platin-U-rohr, als Kathode wurde ein Platindrahtnetz oder eine Bleikühlschlange verwendet. Im ersten Falle wurde das Glasgefäss noch von aussen gekühlt durch eine Bleikühlschlange, so dass die Temperatur in jedem Fall auf 15° gehalten werden konnte. Eine höhere Temperatur ist deshalb nicht zulässig, weil der durch die Gasentwicklung an den Elektroden beförderte Ammoniakverlust der Lösung bei höherer Temperatur natürlich immer mehr zunimmt und so die Grundbedingung für die Bildung des Harnstoffs durch Gleichstrom, die hohe Ammoniakkonzentration ausfällt; eine niedrigere Temperatur als 15° bei der Elektrolyse wurde wegen der starken Ausscheidung von Ammonkarbonat in der Kälte nicht angewendet.

Unter diesen Umständen konnte die Anodenstromdichte bis auf 0,5 bis 0,6 Ampère pro cm^2 gesteigert werden. Es bildete sich Harnstoff durch Gleichstrom in einer Ausbeute von 0,55 bis 0,70 gr pro 100 Ampèrestunden.

Die Trennung des entstandenen Harnstoffs von dem auch in dieser Lösung in allerdings nur geringer Menge sich bildenden Ammonnitrat geschah in folgender Weise.

Der Elektrolyt wurde zur Vertreibung des Ammoniaks und des Ammoniumkarbaminats auf dem Wasserbad eingedampft und zur Zerstörung des Ammonnitrats mit Baryumkarbonat mehrmals zur Trockene gebracht, bis der infolge der Zerstörung des Ammonnitrats auftretende Ammoniakgeruch nicht mehr auftrat; der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen, wobei das entstandene Baryumnitrat unlöslich zurückblieb, schliesslich wurde filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbad verdampft. Der zurückbleibende Harnstoff wurde bei den quantitativen Bestimmungen mit einer nach L i e b i g[1]) hergestellten Merkurinitratlösung titriert. Um den Harnstoff in kristallisiertem Zustand zu erhalten, musste er von bei der Elektrolyse mit entstehenden organischen Verunreinigungen zuerst getrennt werden. Dies geschah entweder durch Zersetzung des in Wasser suspendierten Merkurinitratniederschlages durch Schwefelwasserstoff, Filtration vom entstehenden Merkurisulfid und Eindampfen des Filtrates; bei der Darstellung von Harnstoff zur Analyse wurde der Rückstand des alkoholischen Auszuges einfach auf einem Tonteller abgepresst und nachher mehrmals umkristallisiert.

Um den bei der Elektrolyse mit Gleichstrom entstehenden Harnstoff sowohl qualitativ durch seine Reaktionen, wie durch den Schmelzpunkt und schliesslich durch die vollständige Analyse als solchen zu identifizieren, stellte ich zunächst durch eine mehrere Tage dauernde Elektrolyse so viel Harnstoff her, dass derselbe nach der beschriebenen Methode und durch mehrmaliges Umkristallisieren vollständig rein erhalten wurde.

Der gereinigte Harnstoff kristallisierte aus Alkohol in nadelförmigen Kristallen, die den richtigen Schmelzpunkt 132° zeigten. Ein Kriställchen in einem Tropfen Wasser gelöst und zu wenig Tropfen konzentrierter Salpetersäure hinzugefügt, ergab die Fällung des salpetersauren Salzes

[1]) Ann. 85, pag. 289.

des Harnstoffs, dessen Kristalle unter dem Mikroskop die charakteristische Form zeigten.

Eine Anzahl Kristalle wurden in einem Reagensglasrohr über den Schmelzpunkt auf 150° bis 170° erhitzt; die wässerige Lösung der wieder erstarrten Schmelze ergab bei Zusatz einiger Tropfen Kupfersulfatlösung und von viel überschüssiger Natronlauge die bekannte charakteristische violettrote Färbung der Biuretreaktion.

Auch die qualitative Reaktion zum Nachweis des Harnstoffs von E. L ü d y[1]) wurde ausgeführt. Das Kondensationsprodukt Nitrobenzylidendiureïd aus Harnstoff und o-Nitrobenzaldehyd wurde in der charakteristischen Form des weisslichen pulverigen Körpers, der intensiv an den Wänden der Porzellanschale haften bleibt, beobachtet, ebenso die bei der Zersetzung des Kondensationsproduktes mit Schwefelsäure und salzsaurem Phenylhydrazin auftretende rote Farbreaktion infolge der Bildung des Phenylhydrazons des o-Nitrobenzaldehyds.

Endlich wurde der gereinigte Harnstoff der Elementaranalyse unterworfen mit folgendem Ergebnis:

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = CH_4ON_2.$$

I. 0,2089 gr Substanz gaben 0,1540 gr CO_2 u. 0,1271 gr H_2O
II. 0,1067 gr „ „ 44,2 cm^3 N bei 19° und 733,0 mm

		I.	II.
$CO(NH_2)_2$ Ber.:	C: 19,98%	Gef.: 20,10%	—
	H: 6,71%	6,80%	—
	N: 46,66%	—	46,72%

Es war zunächst wichtig, durch einen Versuch zu beweisen, dass ausschliesslich die an der Anode erfolgenden Reaktionen zur Bildung von Harnstoff führen. Es liesse sich ja nach den D r e c h s e l'schen Angaben annehmen,

[1]) Wiener Monatshefte für Chemie, Jahrgang 1889, X, pag. 310.

dass nicht nur die oxydierende, sondern auch die reduzierende Wirkung des Wechselstromes an der Harnstoffbildung Anteil habe, wobei wir uns nicht an die Drechsel'sche Erklärung von der wasserabspaltenden Wirkung des Wechselstromes zu halten brauchten. Auf die Elektrolyse mit Gleichstrom übertragen, liesse sich mit der Möglichkeit rechnen, dass bei Verwendung von zwei in demselben Gefäss stehenden Platinelektroden infolge der freien Diffusion dieselbe Oxydations- und Reduktionswirkung, statt wie beim Wechselstrom an jeder Elektrode, an beiden Elektroden getrennt auftritt.

Durch Oxydation würde zunächst an der Anode ein Stoff gebildet, der seinerseits bei der Reduktion an der Kathode Harnstoff lieferte, oder umgekehrt, durch Reduktion würde ein Zwischenprodukt entstehen, aus dem durch Oxydation Harnstoff sich bildet.

Es wurde deshalb zur Lösung dieser Frage eine Elektrolyse mit getrennten Elektroden vorgenommen durch Anwendung einer Tonzelle als Diaphragma, und als Resultat dieses Versuches ergab sich, dass die Harnstoffbildung mit derselben Ausbeute an der Anode stattfindet.

Die Harnstoffbildung ist also auf eine Reaktion, die ausschliesslich an der Anode stattfindet, zurückzuführen.

Alle weiteren Versuche aber wurden immer ohne Diaphragma ausgeführt, was den grossen Vorteil einfacherer Apparatur bietet und ausserdem die bei getrennten Räumen eintretende Änderung der Zusammensetzung des Elektrolyten während der Elektrolyse vermeidet.

Die Gasentwicklung an den Elektroden veranlasst, wie schon erwähnt, trotz der Abkühlung des Elektrolyten auf 15° einen namentlich zu Beginn der Elektrolyse ziemlich beträchtlichen Ammoniakverlust. So sank beispielsweise im Verlauf einer vier Stunden andauernden Elektrolyse bei einer kathodischen Stromdichte von 0,044 A/cm² und einer anodischen Stromdichte von 0,133 A/cm² die Konzentration der zur Elektrolyse ver-

wendeten Lösung in bezug auf Ammoniak von 16,885 auf 13,59 Grammäquivalente.

Es wurde deshalb zuerst durch eine Versuchsreihe ermittelt, ob der Elektrolyt infolge des bei länger dauerndem Versuch eintretenden starken Ammoniakverlustes sich im Verlaufe der Elektrolyse etwa zu Ungunsten der Harnstoffbildung ändert. Die folgende Tabelle gibt darüber Aufschluss.

Tabelle 1.

Elektrolyse einer ammoniakalischen Ammoniumkarbaminatlösung unter Variation der Ampèrestundenzahl und bei gleicher Stromstärke.

Stromstärke Amp.	Stromdichte a. d. Kathode A. cm²	Stromdichte a. d. Anode A. cm²	Ampèrestunden	Harnstoffbildung
2,4	0,133	0,044	5	0,02 gr
			10	0,04 gr
			15	0,06 gr
			23	0,10 gr

Aus diesen vier Versuchen lässt sich ersehen, dass die Ausbeute an Harnstoff nahezu proportional der angewendeten Ampèrestundenzahl wächst; der Elektrolyt hat sich nicht zu Ungunsten der Harnstoffbildung verändert.

Die Veränderung der Stromdichte bei Anwendung des Platin-U-rohres als Anode innerhalb der Grenzen 0,130 bis 0,555 Amp/cm² ergab eine nahezu konstante Ausbeute von 0,12 gr pro 20 Ampèrestunden, also von 0,60 gr pro 100 Ampèrestunden. Bei Anwendung einer höhern Stromdichte an die Anode von 0,833 A/cm² gestaltete sich die Gasentwicklung an beiden Elektroden derart stürmisch, dass die Abnahme der Harnstoffausbeute auf 0,09 gr pro 20 Ampèrestunden sich wohl aus dem stärkern Ammoniakverlust vollständig erklären lässt.

Es galt deshalb die nächste Versuchsreihe der Ermittlung der Abhängigkeit der Harnstoffausbeute von der Ammoniakkonzentration der Lösung; zu dem Zwecke wurden vier Ammoniaklösungen von den Konzentrationen 1, 4, 8 und 12 Grammäquivalenten Ammoniak bereitet und in diesen Lösungen gleichviel käufliches, gewöhnliches Ammonkarbonat aufgelöst, und zwar pro 100 ccm Lösung 25 gr des festen Salzes. Für die Beurteilung der Abhängigkeit der Harnstoffbildung von der Ammoniakkonzentration kann deshalb das Ammoniak des zugesetzten Ammonkarbonats ausser Betracht fallen; die Ammoniakkonzentration in der Tabelle 2 bezieht sich also nur auf das freie Ammoniak der vier Lösungen.

Tabelle 2.

Abhängigkeit der Harnstoffausbeute von der Ammoniakkonzentration der Lösung.

Stromdichte a d. Anode A./cm²	Ammoniak-Konzentr. Gr. Aequiv. i L.	Ampstd.	Ausbeute gr	Ausbeute pro 100 gr Astd.
0,444	1	60	—	—
	4	62	0,02	0,03
	8	50	0,15	0,30
	12	64	0,26	0,42

Aus dieser Tabelle lässt sich der enorme Einfluss der Ammoniakkonzentration auf die Bildung von Harnstoff ersehen; diese Zahlen liefern uns die Kenntnis der Hauptbedingung zur Bildung von Harnstoff durch Elektrolyse mit Gleichstrom, die hohe Ammoniakkonzentration.

Die Grösse der Harnstoffausbeute unterliegt auch dem Einfluss der Ammonkarbonatkonzentration, was gezeigt wird in

Tabelle 3.

Einfluss der Ammonkarbonatkonzentration auf die Ausbeute an Harnstoff.

Lösungen in bezug auf Ammoniak gesättigt.

Stromdichte an der Anode A./cm²	CO_2 Konzentr. Gr. aequiv.	Ampstd.	Harnstoffausbeute pro 20 Ampstd.
0,444	1	20	0,05 gr
	5		0,09 „
	8		0,12 „

Wir untersuchten nun die Frage, ob sich zur Harnstoffbildung mittels Gleichstrom in dem konzentriert ammoniakalischen Ammoniumkarbaminatelektrolyten auch andere Metalle als Platin als Anoden verwenden liessen. Die Untersuchungen ergaben, dass die meisten Metalle, ausser Platin, als Anoden in dem konzentrierten Elektrolyten verwendet, sich sehr stark auflösen, wobei die Leichtlöslichkeit der Karbaminate mitwirkt. Mit der Untersuchung über die hierbei stattfindenden Reaktionen ist gegenwärtig Herr Fr. Grieshaber beschäftigt.

Wohl aber lassen sich neben Kohle und Graphit an Stelle von Platin Eisenoxydoxydulanoden zur Harnstoffbildung verwenden.

Die Harnstoffbildung an Kohle- und Graphitanoden in unserm Elektrolyten bildet einen besondern Fall; die diesbezüglichen Untersuchungen sollen in einem späteren Kapitel dargelegt werden.

Die Eisenoxydoxydulanoden[1]), die sich bei der Elektrolyse allerdings stark erwärmen, liefern bei der Elektrolyse eine nicht merklich geringere Ausbeute als die Platinanoden. Die im Verlaufe der Elektrolyse von der Anode abgesprengten roten Partikelchen konnten durch Filtration

[1]) Wir sind der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron für die Ueberlassung solcher Anoden zum besten Dank verpflichtet.

entfernt werden. Die Bildung von Nitrat geht an diesen Anoden stark zurück.

Die Harnstoffbildung ist also nicht auf Platinanoden beschränkt, sie geht auch mit einem andern kohlenstofffreien Anodenmaterial.

II. Über die Harnstoffzerstörung an der Anode.

Die Tabelle 2 zeigt ein Anwachsen der Harnstoffausbeute bei steigender Ammoniakkonzentration; es lag deshalb nach der von Kappeler für die gewöhnliche Ammonkarbonatlösung festgestellten Harnstoffzerstörung an der Anode nahe, anzunehmen, dass sich die Harnstoffzerstörung als vom Ammoniakgehalt der Lösung abhängig erweisen müsse, und zwar im umgekehrten Sinne als die Harnstoffbildung. Es wurde nun der Betrag der Harnstoffzerstörung an der Anode systematisch für wachsende Ammoniakkonzentrationen untersucht.

Zu dem Zweck wurden vier Lösungen durch Verdünnen von konzentriertem Ammoniak von bestimmtem, vorher ermitteltem Gehalt auf die Konzentrationen von 1, 2, 4, 8 und 16 Grammäquivalenten Ammoniak eingestellt; zur Verbesserung der Leitfähigkeit setzte ich den vier Lösungen soviel Ammonnitrat zu, dass jede derselben in bezug auf letzteres Salz die Konzentration von $^1/_2$ Grammäquivalent besass; endlich wurde jeder Lösung eine gewogene Menge von Harnstoff zugegeben und die Lösungen bei konstanter Stromdichte elektrolysiert. Nach der Elektrolyse wurde der Betrag des unversehrt gebliebenen Harnstoffs durch Titration mit Merkurinitratlösung festgestellt.

Tabelle 4.

Einfluss der Ammoniakkonzentration auf die Harnstoffzerstörung an der Anode.

Ammonnitratkonz. konstant $^1/_2$ n., Stromdichte an der Anode konstant 0,278 A/cm^2.

Ammoniak-Konz.	Harnstoff vor	nach der Elektrolyse	Ampèrestd.	Zerstörter Harnstoff	pro 20 Ampstd. zerstörter H.
	gr	gr		gr	gr
0	1	0,34	2,70	0,66	4,89
1	1	0,43	5,75	0,57	1,98
2	1	0,45	7,10	0,55	1,55
4	1	0,42	20,77	0,58	0,56
8	1	0,70	20,36	0,30	0,29
16	1	0,80	18,33	0,20	0,21

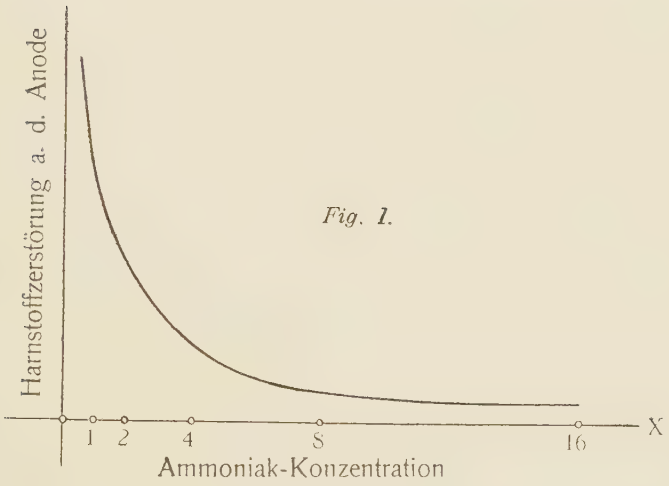

Fig. 1.

Die Resultate der letzten Tabelle und die beigegebene graphische Darstellung zeigen ein starkes Zurückgehen der Harnstoffzerstörung mit steigendem Ammoniakgehalt. Aber auch in der gesättigt ammoniakalischen Lösung unseres Elektrolyten wird sie nicht null, sondern zeigt

den verhältnismässig grossen Betrag von 0,21 gr pro 20 Ampèrestunden, also von 1,05 gr pro 100 Ampèrestunden. Unter Berücksichtigung dieses Betrages der Harnstoffzerstörung in unserm Elektrolyten hat man also anzunehmen, dass die Gleichstromelektrolyse der verwendeten Lösung bei einer Stromdichte an der Anode von 0,278 A./cm² zwischen Platinelektroden pro 100 Ampèrestunden 1,75 gr Harnstoff liefert, wobei aber infolge der anodischen Oxydation 1,05 gr wieder zerstört werden.

Zur Vervollständigung der letzten Versuchsreihe wurde schliesslich noch der Betrag der Harnstoffzerstörung in einer neutralen Lösung von Ammonnitrat bestimmt, der, wie aus dem ersten Resultat der Tabelle 4 ersichtlich ist, pro 20 Ampèrestunden nahezu 5 gr ausmacht.

Um den Einfluss der Stromdichte an der Anode bei konstantem Ammoniakgehalt zu erfahren, wurde, um trotz der nicht sehr genauen Methode der quantitativen Bestimmung von Harnstoff durch Titration mit Merkurinitratlösung bei Variation der Stromdichte charakteristische Zahlen zu erhalten, eine Lösung von mittlerer Ammoniakkonzentration gewählt, bei der die Harnstoffzerstörung nach der letzten Versuchsreihe noch einen verhältnismässig grossen Betrag ausmacht. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuchsreihe.

Tabelle 5.

Abhängigkeit der Harnstoffzerstörung von der Stromdichte an der Anode bei konstantem Ammoniakgehalt.

Ammoniak-Konzentr.	Harnstoff vor	Harnstoff nach der Elektrolyse	Stromdichte a. d. Anode A cm²	Ampèrestd	pro 20 Ampstd. zerstörter Harnst.
normal	gr				
4	1	0,42	0,256	20,77	0,56
	1	0,72	0,088	16,98	0,33
	1	0,80	0,031	19,40	0,25

Es ergibt sich also, dass mit steigender Anodenstromdichte die Harnstoffzerstörung zunimmt, während sie mit wachsender Ammoniakkonzentration abnimmt. Es lässt sich hieraus schliessen, dass, da die beobachtete Ausbeute an Harnstoff als die Differenz zwischen der gebildeten und wieder zerstörten Harnstoffmenge sich darstellt, und die tatsächliche Ausbeute mit der Stromdichte nahezu konstant bleibt, mit steigender Anodenstromdichte auch die Harnstoffbildung zunimmt.

Was die Ursache der starken Abhängigkeit der Harnstoffzerstörung von der Ammoniakkonzentration anbelangt, so darf nach der bereits konstatierten sehr geringen Nitratausbeute bei stark ammoniakalischen Lösungen wohl angenommen werden, dass je mehr der Ammoniakgehalt der Lösung wächst, um so weniger ein zur Bildung des Nitrats genügendes Oxydationspotential erreicht wird. Je niedriger aber das Potential der Anode bleibt, desto geringer wird auch die Oxydation des Harnstoffs werden.

In der stark ammoniakalischen Lösung ist die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bis zum Ammonnitrat infolge des stark verminderten Oxydationspotentials nur in geringem Grade möglich. Es lag deshalb die Vermutung nahe, dass bei Anwendung der genannten Lösung die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks in der Hauptsache zu Ammoniumnitrit führt.

Die Bildung von Zwischenprodukten bei der elektrolytischen Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure ist in saurer, alkalihaltiger und ammoniakalischer Lösung schon von einer Reihe von Autoren nachgewiesen und studiert worden.

B. G e r d e s[1]) erwähnt in seiner bereits angeführten Untersuchung über die Bildung von komplexen Platinammoniakkarbonaten durch Elektrolyse mit kommutiertem Gleichstrom die Bildung von Ammonnitrit neben

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2], XXVI, pag. 257.

Nitrat. Nitritbildung findet statt nach W. Traube und A. Biltz[1]) bei der elektrolytischen Oxydation von Ammoniak in Natronlauge an Eisen- und Platinanoden bei Anwesenheit von Kupferhydroxyd. Die weitere Oxydation zur Salpetersäure an Platin-, in geringem Grade auch an Eisenanoden wird nach E. Müller und F. Spitzer[2]) begünstigt durch geringen Alkaligehalt der Lösung. Die letztgenannten Autoren stellten ferner fest, dass in diesen Lösungen neben der Bildung von Nitrit und Nitrat auch Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff stattfindet. Stickstoffentwicklung an der Anode erhielten auch A. Brochet und G. Boiteau[3]), die sich mit der Oxydation von ammoniakhaltigen Ammonkarbonatlösungen zu Ammonnitrat befassten. Die neuern Arbeiten von Harrison, E. Patten und W. J. Mc Caughey[4]) beschäftigen sich mit der elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Kupfersulfat an einer Kupferkathode. Bei der Reduktion der Salpetersäure in Form ihres Kaliumsalzes erhalten sie in der Anodenflüssigkeit beträchtliche Mengen von Hydroxylamin und im Kathodengas merkwürdigerweise viel Stickstoff. Auf Grund dieser Beobachtung rechnen sie mit der Möglichkeit, dass die Stickstoffentwicklung an der Kathode eintritt infolge der Reduktion des Hydroxylamins durch daraus gebildetes Hydrazin nach den Gleichungen

$$2\,NH_2OH + H_2 = N_2H_4 + 2\,H_2O \quad \text{und}$$

$$N_2H_4 + 2\,NH_2OH = N_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXXVII, pag. 3130; XXXVIII, pag 828; XXXIX, pag. 166.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXXVIII, pag. 778.

[3]) Bull. Soc. chim. de France [4] 5, pag. 667 (1909); vergl. auch Chem. Ztg. 33, pag. 629 (1909).

[4]) American Elektrochemical Society 12, pag. 325 (1907); 15, pag. 535 (1909); 17, pag. 378 (1910).

Wenn auch in den genannten Untersuchungen grösstenteils wesentlich andere Bedingungen eingehalten worden sind, so war doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass auch in meiner Lösung solche Zwischenprodukte entstehen könnten. Übereinstimmend mit den diesbezüglichen Untersuchungen K a p p e l e r s konnte die Bildung von Ammonnitrit in der ammoniakalischen Lösung nicht nachgewiesen werden; auch die qualitativen Reaktionen auf Hydrazin und Hydroxylamin blieben aus. Dagegen ergab die gasanalytische Untersuchung der gasförmigen Produkte der Elektrolyse, dass an der Anode an Stelle der Sauerstoffentwicklung mit zunehmendem Ammoniakgehalt der Lösung die Stickstoffentwicklung immer mehr überhand nimmt, so dass schliesslich bei Anwendung unseres in bezug auf Ammoniak gesättigten Elektrolyten der elektrolytisch entwickelte Sauerstoff mit Ausnahme des auf die geringe Nitratbildung entfallenden Teiles vollständig zur Oxydation des Ammoniaks zum Stickstoff verwendet wird.

Da anzunehmen war, dass der bei zunehmendem Ammoniakgehalt der elektrolysierten Lösung fortwährend steigende Prozentgehalt des Anodengases an Stickstoff im engen Zusammenhang stehen müsse mit der Harnstoffbildung, so wurde die Gasentwicklung an der Anode in ihrer Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration der Lösung einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Die Versuche wurden im W e h r l i n'schen Elektrolysator[1]) ausgeführt, an dem für unsere Zwecke ein paar Änderungen angebracht werden mussten.

Da sich bei diesen Versuchen bald zeigte, dass nur bei Innehaltung einer bestimmten Temperatur während der ganzen Dauer der Elektrolyse konstante Resultate erhältlich sind, musste für eine gute gleichmässige Kühlung gesorgt werden. Hierzu wurden einmal die dicken Glasplatten des W e h r l i n'schen Elektrolysators entfernt und

[1]) Zeitschrift f. Elektrochemie 3, pag. 450; R. Lorenz: Elektrochemisches Praktikum, pag. 205.

durch solche aus Eisen ersetzt. Statt der Holzrähmchen, die im Verlaufe der Versuche durch Verbiegen leicht unbrauchbar werden und in diesem Zustand Undichtigkeiten veranlassen, wurden solche aus Messing verwendet, wobei letztere natürlich gegen die Eisenplatten isoliert werden mussten. Die nicht bis zum Boden reichenden Celluloïdscheidewände, die zur Verhinderung der Vermischung von Anoden- und Kathodengas dienen, konnten in unserm konzentrierten Karbaminat-Ammoniak nicht verwendet werden, da sie stark angegriffen und brüchig wurden; ein mit Paraffin getränktes Blatt von ungeleimtem Papier erwies sich als sehr geeignetes Ersatzmittel. Der ganze Apparat stand zwecks Kühlung in einem Bad und wurde fortwährend von kaltem Wasser umspült. Als Anode diente ein Platinblech von 22,9 cm^2 Oberfläche, die Kathode bestand aus einem Bleiblech von denselben Dimensionen.

Zur Bestimmung der qualitativen Zusammensetzung von Anoden- und Kathodengas wurde eine ammoniakalische Ammoniumkarbaminatlösung mit einem Gehalt von 18,04 Grammäquivalenten Ammoniak und 8,92 Grammäquivalenten Kohlensäure verwendet. Anoden- und Kathodengas wurden getrennt mit Hilfe zweier Gasentbindungsröhren in zwei nebeneinander stehenden Zylindern über verdünnter Salzsäure aufgefangen, die das mit entweichende Ammoniak absorbieren sollte, und von dort zur Gasanalyse in die Hempel'sche Bürette übergeführt.

Wird mit einer Stromdichte an der Anode von 0,044 A/cm^2 elektrolysiert, so entweicht bei einer Temperatur von 17 bis 18° an der Anode neben sehr wenig Kohlendioxyd nur Stickstoff und kein Sauerstoff. Bei der Elektrolyse unterhalb 17° und mit grösserer Stromdichte konnten im Anodengas geringe Mengen von Sauerstoff nachgewiesen werden. Der Nachweis wurde geführt durch Überführung des Anodengases in die Kalipipette zur Absorption der Spuren von Kohlensäure und nachherige Überführung des kohlensäurefreien Anodengases in die

Pyrogallolpipette zur Absorption des Sauerstoffes; der Gasrest wurde als Stickstoff berechnet.

Das Kathodengas bestand aus Wasserstoff.

Die Vorgänge an den Elektroden lassen sich, was die Bildung der gasförmigen Produkte der Elektrolyse anbelangt, in der folgenden Weise veranschaulichen, wobei ich nicht von dem in der Lösung eigentlich vorhandenen Ammoniumkarbaminat, sondern vom Ammonkarbonat ausgehe. Die Produkte der elektrolytischen Dissoziation

$$3(NH_4)_2\,CO_3 \rightleftarrows 6\,NH_4^{\cdot} + 3\,CO_3''$$

unterliegen primär an den beiden Elektroden dem Zerfall nach

$$6\,NH_4^{\cdot} \rightarrow 6\,NH_3 + 3\,H_2, \quad 3\,CO_3'' \rightarrow 3\,CO_2 + 3\,O$$

Das an der Kathode entstehende Ammoniak löst sich aber im Elektrolyten wieder auf, der Wasserstoff entweicht zum grössten Teil, zu einem geringen Teil dient er zur Reduktion des an der Anode entstandenen Ammonnitrats. Das an der Anode in Freiheit gesetzte Kohlendioxyd kann nicht entweichen, sondern wird in der konzentriert ammoniakalischen Lösung sofort wieder gelöst. Der an der Anode entwickelte Sauerstoff bewirkt die Oxydation des Ammoniaks in geringem Grade zu Ammonnitrat, in der Hauptsache zu Stickstoff, der gasförmig entweicht.

$$3\,O + 2\,NH_3 = N_2 + 3\,H_2O.$$

Wie aus den beiden letzten Gleichungen ersichtlich ist, beträgt das Volumenverhältnis der entstehenden Volumina Wasserstoff und Stickstoff $3\,H_2 : N_2 = 3 : 1$.

Nach diesen einleitenden Versuchen wurde das Verhältnis der an der Anode sich entwickelnden Gase Sauerstoff und Stickstoff für wachsende Ammoniakkonzentra-

tionen festgestellt. Hierzu bereitete ich ammoniakhaltige Ammonkarbonatlösungen von konstantem Ammonkarbonatgehalt in derselben Weise, wie zur Bestimmung der Harnstoffzerstörung für verschiedene Ammoniakkonzentrationen.

Ich überzeugte mich zunächst durch einen Versuch, dass im Verlauf der geringen Dauer der Elektrolyse infolge der Gasentwicklung an den Elektroden die Ammoniakkonzentration sich praktisch nicht ändert, und dass die Versuche für jede Ammoniakkonzentration bei genauer Innehaltung der Temperatur und der Stromdichte übereinstimmende Resultate liefern.

Die Resultate der erwähnten Versuchsreihe sind zusammengestellt in

Tabelle 6.

Abhängigkeit der Zusammensetzung des Anodengases von der Ammoniakkonzentration der Lösung.

Stromdichte konstant 0,044 A/cm², Temperatur konstant 17 bis 18°.

Ammoniak-Konzentration	Stickstoff ccm	Sauerstoff ccm	Stickstoff in %	Sauerstoff in %
1 normal	3,4	76,6	4,3	95,7
2 „	3,0	39,8	7,1	92,9
4 „	8,8	68,6	11,4	88,6
6 „	23,0	58,9	28,1	71,9
7 „	57,0	22,2	71,9	28,1
8 „	66,9	4,0	94,4	5,6
9 „	70,4	0,6	99,1	0,9
10 „	84,0	0,1	99,9	0,1
12 „	81,1	—	100,0	—

Vergl. graphische Darstellung.

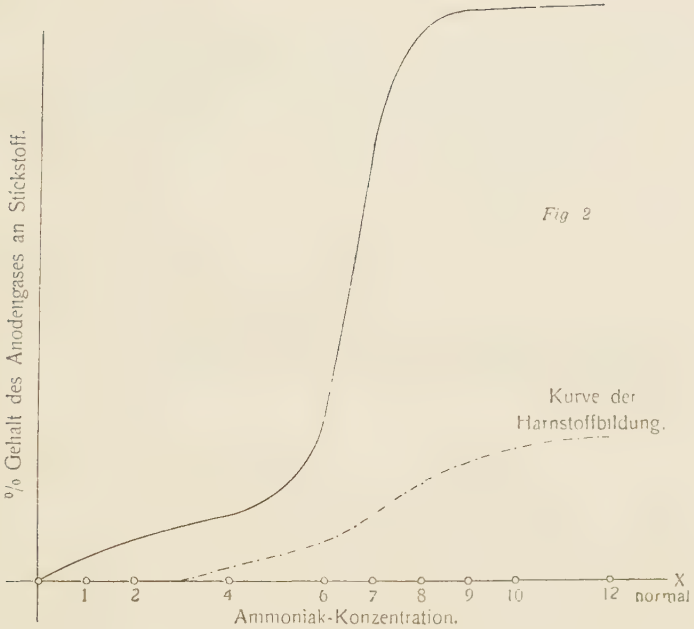

Fig 2

Die Resultate der Tabelle 6, wie der Verlauf der Kurve in Fig. 2 bestätigen uns die ausgesprochene Annahme, dass die Ursache der wachsenden Ausbeute an Harnstoff bei steigendem Ammoniakgehalt in einer Abnahme des Oxydationspotentials an der Anode zu suchen ist, das in der konzentriert ammoniakalischen Lösung nur noch gerade den zur fast ausschliesslichen Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff günstigsten Wert erreicht hat.

Die Kurve der Stickstoffentwicklung in Fig. 1 hat mit der ebenfalls eingezeichneten Kurve der Harnstoffbildung bei wachsendem Ammoniakgehalt die Eigenschaft gemeinsam, dass sie beide anfangs gleichmässig ansteigen, später erhebt sich die Kurve der Stickstoffentwicklung viel rascher und hat schon bei einer Konzentration von 9 bis 10 Grammäquivalenten Ammoniak ihr Maximum erreicht. Die Harnstoffbildung dagegen nimmt nicht in gleichem Masse zu, weil auch in der konzentriert ammoniakalischen

Lösung die Harnstoffzerstörung nach Fig. 1 immer noch einen verhältnismässig grossen Betrag ausmacht.

Wie bereits angedeutet, wird die Zusammensetzung des Anodengases für eine bestimmte Ammoniakkonzentration von der bei der Elektrolyse innegehaltenen Temperatur beeinflusst, und zwar um so stärker, je näher die Ammoniakkonzentration der Lösung bei der kritischen Konzentration von ca. 7 Grammäquivalenten Ammoniak liegt.

Zwei für Ammoniakkonzentrationen von 9 und 10 Grammäquivalenten Ammoniak durchgeführte Versuchsreihen finden sich in Tabelle 7.

Tabelle 7.

Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung des Anodengases bei konstantem Ammoniakgehalt.

a) Stromdichte konstant 0,044 A/cm², Ammoniakkonzentration konstant 9fach normal.

Temperatur	N ccm	O ccm	N in %	O in %
6—7°	19,4	59,4	24,8	75,2
14°	41,2	27,2	60,2	39,8
17—18°	70,4	0,6	99,1	0,9

b) Stromdichte konstant 0,044 A/cm². Ammoniakkonzentration konstant 10fach normal.

Temperatur	N ccm	O ccm	N in %	O in %
6°	55,4	3,1	94,7	5,3
17—18°	84,0	0,1	99,9	0,1

Die Ursache dieser ausserordentlich grossen Abhängigkeit des Verhältnisses der beiden Gase von der Temperatur kann durch die bisherigen Beobachtungen nicht aufgeklärt werden.

III. Bildung von Harnstoff bei der Elektrolyse mit Gleichstrom unter Verwendung anderer Elektrolyte.

A. Elektrolyse in ammoniakalischer Ammonformiatlösung.

Bei der weitern Verfolgung der Frage nach der elektrolytischen Harnstoffbildung suchten wir uns vorerst über die Vorgänge, die an der Anode zur Bildung von Harnstoff führen, eine Erklärung zu verschaffen.

Da in unserer zur Harnstoffbildung stets verwendeten Lösung die vorhandene Kohlensäure, wie früher nachgewiesen wurde, fast ausschliesslich in Form von Ammoniumkarbaminat vorliegt, so lag es zunächst nahe, die Drechsel'sche Erklärung von der elektrolytischen Harnstoffbildung auf eine neue Basis zu stellen und eine spezifische Reaktion des Ammoniumkarbaminats an der Anode anzunehmen. Man könnte beispielsweise für eine elektrochemische Reaktion des Karbaminatanions an der Anode folgende Hypothese aufstellen:

An der Platinanode würden die Karbaminatanionen entladen unter Bildung von Harnstoff und Kohlensäureanion, das seinerseits in Kohlendioxyd und Sauerstoff zerfällt, welch letzterer das Ammoniak der Lösung zu Stickstoff oxydiert.

$$NH_2\,CO\,.\,O\,NH_4 \rightleftarrows NH_2\,CO\,O' + NH_4'$$

$$\begin{matrix} NH_2\,COO' \\ NH_2\,COO' \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + CO_3''$$

$$CO_3'' \rightarrow CO_2 + O$$

Eine andere Hypothese lässt den Harnstoff als Produkt der Einwirkung des an der Anode durch Zerfall der

Karbonatanionen nascierenden Kohlendioxyds auf das Ammoniak der Lösung erscheinen nach der Gleichung

$$CO_2 + 2\,NH_3 = CO\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + H_2O.$$

Ein Entscheid über die Richtigkeit der einen oder andern Hypothese kann auf Grund unserer bisherigen Untersuchungen nicht gefällt werden.

Dieser Umstand gab die Veranlassung zur Untersuchung anderer Elektrolyte, also zum Beispiel eines Formiats, die bei der Elektrolyse an der Anode Kohlensäure geben, auf ihre Fähigkeit, in ammoniakalischer Lösung Harnstoff zu bilden. Ich wählte hierzu eine in bezug auf Ammoniak und Ammonformiat gesättigte Lösung.

Eine Lösung von dieser Eigenschaft wurde erhalten durch Verdünnung von 140 ccm ca. 85%iger Ameisensäure mit 120 ccm Wasser und Einleiten von Ammoniak bis zur Sättigung in die Lösung; es scheidet sich hierbei etwas Ammonformiat aus, das durch Filtration entfernt wird.

Nach der Elektrolyse wird der Elektrolyt auf dem Wasserbad eingedampft und mit Baryumkarbonat unter Zusatz von Wasser mehrmals zur Trockene gebracht. Schliesslich wird der trockene Rückstand mit Alkohol ausgezogen und dadurch eine vollständige Trennung vom entstandenen Baryumformiat erreicht. Die qualitative und quantitative Untersuchung auf Harnstoff geschah wieder mit Merkurinitratlösung.

Die Elektrolyse der ammoniakalischen Ammonformiatlösung wurde im selben früher angewendeten offenen Apparat bei einer Stromdichte an der Anode von 0,389 A/cm^2 durchgeführt und ergab Harnstoff in einer Ausbeute von 0,04 gr pro 20 Ampèrestunden.

Die in diesem Fall an der Anode stattfindenden Reaktionen lassen sich durch die folgenden Gleichungen wiedergeben:

$$H.COONH_4 \rightleftharpoons H.COO' + NH_4^{\cdot}$$

$$\begin{matrix} H.COO' \\ H.COO' \end{matrix} + O = H_2O + 2CO_2.$$

Die an der Anode entladenen Formiatanionen werden sofort oxydiert durch den an der Anode sich bildenden Sauerstoff, sodass sich an der Anode naszierendes Kohlendioxyd bildet; die Bedingung zur Bildung von Harnstoff mit dem vorhandenen Ammoniak wäre also nach Hypothese II gegeben.

Allein zur Entscheidung über die beiden erwähnten Hypothesen der Harnstoffbildung zugunsten der Hypothese II besitzt der durchgeführte Versuch nicht genügende Beweiskraft. Denn im Schosse der stark ammoniakalischen Lösung wird das an der Platinanode sich bildende Kohlendioxyd sofort mit dem Ammoniak der Lösung Ammoniumkarbaminat bilden, d. h. die Bedingung zur Harnstoffbildung ist nach Hypothese I gegeben.

Eine einwandfreie Entscheidung über die beiden Hypothesen vermag uns also der Versuch mit der ammoniakalischen Ammoniumformiatlösung nicht zu liefern; wir sind aber doch geneigt, der Hypothese II den Vorzug zu geben, denn sie stellt die viel allgemeinere Erklärung der Harnstoffbildung dar.

Nach Hypothese I wäre die Entstehung von Harnstoff geknüpft an die Bedingung der Anwesenheit der Karbaminatanionen in der Lösung; je geringer die Ammoniakkonzentration des zugesetzten Ammoniaks jedoch wird, um so mehr tritt die Bildung von Karbaminatanionen in den Hintergrund, und ihre Konzentration sinkt schliesslich fast auf Null zurück. In solchen Lösungen könnte also nach Hypothese I überhaupt kein Harnstoff mehr entstehen, währenddem wir doch bisher mit Kappeler angenommen haben, dass auch in der gewöhnlichen Ammonkarbonatlösung sich wohl Harnstoff bildet, derselbe aber bei der Bildung an der Anode wieder zerstört wird.

B. Elektrolyse in Divers'scher Flüssigkeit.

Es ist bekannt, dass wasserfreies Ammonnitrat die Eigenschaft besitzt, beträchtliche Mengen trockenes Ammoniakgas durch Absorption aufzunehmen und sich hierbei zu verflüssigen. Die entstehende klare, bei gewöhnlicher Temperatur haltbare, stark ammoniakalische Flüssigkeit ist von Divers[1]) einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden.

Diese Lösung besitzt die Eigenschaft, den elektrischen Strom gut zu leiten, wobei als Anode neben Platin nur Eisen verwendet werden kann, da alle andern Metalle als Anoden stark angegriffen werden.

Die bei der Elektrolyse in dieser Lösung an der Anode eintretende Stickstoffentwicklung erklärt sich Divers aus der Einwirkung des Nitratanions auf das Ammoniak nach der Gleichung:

$$3\,NO_3' + 4\,NH_3 = 3NH_4\,NO_3 + N.$$

An der Kathode veranlasst die dreimal stärkere Wasserstoffentwicklung einen beträchtlichen Ammoniakverlust, der bei länger andauernder Elektrolyse das Auskristallisieren von Ammoniumnitrat aus der Lösung zur Folge hat. Es muss deshalb bei der Elektrolyse durch fortwährendes Einleiten von Ammoniak der Ammoniakverlust gedeckt werden.

Bei der Elektrolyse einer Lösung von Ammonkarbonat oder Ammoniumkarbaminat in der Divers'schen Flüssigkeit finden sich dieselben für die Bildung von Harnstoff an der Anode günstigen Verhältnisse wieder, wie in unserm frühern Karbaminat-Ammoniak Elektrolyten, da auch hier der durch Zerfall des Karbonat-Anions entstehende freie Sauerstoff zur Oxydation des Ammoniaks zum Stickstoff verwendet wird.

---

[1]) Proceedings of Roy. Soc. of London 1873, 21, pag. 109; Philosophic. Transact. of Roy. Soc. of London 1873, 163, pag. 359.

Der Versuch, gewöhnliches gepulvertes Ammonkarbonat in der Divers'schen Flüssigkeit zu lösen, gelang nicht in dem Masse, dass eine Elektrolyse hätte durchgeführt werden können; wohl aber löst sich in der Ammonnitrat-Ammoniak Flüssigkeit Ammoniumkarbaminat auf.

Letzteres wurde hergestellt nach B a s a r o w[1]) durch Einleiten von trockenem Ammoniak und trockenem Kohlendioxyd in absoluten Alkohol, Absaugen der im Alkohol ausgeschiedenen Kristalle und Waschen mit Äther[2]) zur vollständigen Entfernung des Alkohols. Das über konzentrierter Schwefelsäure getrocknete Salz ergab bei der Analyse die verlangte Zusammensetzung:

$NH_2 . CO . O NH_4$.

I. 0,8722 gr Substanz ergaben d. Titration 0,3788 gr NH_3
II. 0,7046 gr „ „ 0,3969 gr CO_2

$NH_2 . CO . O NH_4$.		I.	II.
Ber. NH_3:	43,59 %	Gef. 43,43	—
CO_2:	56,41 %	—	56,32

Die Elektrolyse wurde in einem unten zugeschmolzenen Glaszylinder durchgeführt. Durch den paraffinierten Kork, der den Glaszylinder nach oben dicht abschloss, waren zwei Glasröhren eingesetzt, die zur Zuführung des Ammoniaks aus der Bombe und zur Ableitung von Anoden- und Kathodengas, sowie des überschüssigen Ammoniaks dienten, eine dritte, weitere, durch einen Kork verschliessbare Glasröhre diente zum Einfüllen des in einer Porzellanschale über freier Flamme sorgfältig getrockneten Ammonnitrates. Durch den Kork gingen endlich zwei Platinstreifen als Elektroden. Die aus dem Apparat entweichenden, stark ammoniakhaltigen Gase wurden durch Einleiten in Wasser unschädlich gemacht.

[1]) J. pr. Ch. [2], 1, pag. 283.
[2]) Mente, Ann. 248, pag. 235.

Es bleibt schliesslich zu erwähnen, dass bei allen Versuchen in Divers'scher Flüssigkeit auch die Platinanode stark angegriffen wird.

Die Divers'sche Flüssigkeit wurde hergestellt durch Verflüssigung von 40 gr Ammonnitrat mittels Ammoniakgas unter Kühlung mit Eiswasser. Vor dem Nachweis des Harnstoffs mit Merkurinitratlösung musste natürlich das Ammonnitrat vollständig zerstört werden, was in bereits beschriebener Weise geschah und immer einige Tage dauerte.

Vor Beginn der Elektrolyse wurden der Divers'schen Flüssigkeit 5 gr Ammoniumkarbaminat zugegeben, die sich lösten; nach Verlauf von vier Stunden wurden nochmals 5 gr hinzugefügt, die sich bis zum Schluss der Elektrolyse nur unvollständig gelöst hatten.

Bei der Elektrolyse einer derartigen Lösung mit Gleichstrom entsteht Harnstoff; der bei einer mittleren Stromdichte von 0,18 A/cm^2 Anodenoberfläche durchgeführte Versuch zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs ergab bei der Titration eine Ausbeute von 0,10 gr pro 20 Ampèrestunden, also etwas weniger als bei Anwendung unseres Karbaminat-Ammoniak Elektrolyten.

C. Elektrolyse in verflüssigtem Ammoniak.[1])

Die Anwendung elektrolytischer Reaktionen auf Lösungen von Salzen in verflüssigtem Ammoniak beruht auf der ihm in bedeutendem Masse zukommenden dissoziierenden Kraft[2]). Verflüssigtes reines Ammoniak allein leitet wie reines Wasser den Strom natürlich nicht.[3]) Wohl

[1]) Vergl. J. Bronn. Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel, Berlin 1905.

[2]) Cady, Journal of physical Chemistry Bd. 1, pag. 707 (1896—1897).

[3]) Vergl. Cady; Goodwin & Kay Thompson Physical Review, 8 pag. 38; Ztschr. f. Elektroch. 6, pag. 338 (1899); Frenzel, Ztschr. f. Elektroch. 6, pag. 477 und 485 (1900); Franklin & Kraus, American Chem. Journ. 23, pag. 277 (1900).

aber besitzen nach den Untersuchungen von Cady, Franklin und Kraus, Frenzel u. a. Lösungen von Salzen in verflüssigtem Ammoniak eine hohe Leitfähigkeit.

Um die Harnstoffsynthese mit Gleichstrom im verflüssigtem Ammoniak durchzuführen, war es natürlich notwendig, ein Salz zu besitzen, das nicht nur die Bedingung zur Möglichkeit der Harnstoffbildung erfüllt, sondern das auch in verflüssigtem Ammoniak eine Löslichkeit besitzt, die es erlaubt, den Strom ohne zu grossen Widerstand durch die Lösung zu senden. Hierzu können sowohl Ammonkarbonat, wie Ammoniumkarbaminat nicht dienen, denn diese beiden Salze sind, wie aus unsern Versuchen und auch aus einer Angabe von Franklin und Kraus, hervorging, in verflüssigtem Ammoniak unlöslich. Dagegen sind nach den Angaben der zuletzt genannten Autoren löslich die Ammonsalze aller einbasischen organischen Säuren, wobei sich allerdings die Löslichkeit mit dem Steigen der Anzahl der Kohlenstoffatome im Säuremolekül verringert. Ein auf Grund dieser Angabe mit Ammonformiat angestellter Versuch ergab, dass 20 gr dieses Salzes von 40 ccm verflüssigtem Ammoniak bequem und vollständig gelöst werden.

Das für unsern Zweck verwendete Ammonformiat wurde hergestellt durch Neutralisation einer wässerigen Ameisensäurelösung mit Ammoniakgas; die Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft und die Kristalle aus Wasser und Alkohol umkristallisiert und bei 70° getrocknet. Der zur Elektrolyse verwendete Apparat war der gleiche wie bei den Elektrolysen in Divers'scher Flüssigkeit.

Das verflüssigte Ammoniak stellte ich her durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas aus der Bombe in den Glaszylinder, dessen unterer Teil in ein Kältegemisch aus Kohlensäureschnee und Aceton tauchte, das durch Einfüllen in ein Dewar'sches Gefäss lange haltbar blieb. Im Gegensatz zu den Versuchen in Divers'scher Flüssig-

keit wird die Platinanode bei der Elektrolyse in flüssigem Ammoniak nur wenig angegriffen.

Auch in diesem Elektrolyt entsteht bei der Elektrolyse mit Gleichstrom Harnstoff.

Bei der Durchführung der quantitativen Bestimmung des Harnstoffs wurden in 50 ccm verflüssigtem Ammoniak 20 gr Ammonformiat gelöst. Während der ganzen Dauer der Elektrolyse blieb der Elektrolyt nach der Lösung des zugegebenen Ammonformiats vollkommen klar.

Die Titration mit Merkurinitratlösung ergab nach Beendigung der Elektrolyse bei einer mittleren Stromdichte von 0,28 A/cm^2 Harnstoff in einer Ausbeute von 0,10 gr pro 20 Ampèrestunden, also gleichviel wie bei dem Versuch in der Divers'schen Flüssigkeit.

Wenn wir die Reaktion, die sich im flüssigen Ammoniak bei der Bildung des Harnstoffs abspielt, nach Hypothese I erklären wollten, so würde eine solche Erklärung zu einem Widerspruch führen. Es kann sich in diesem Elektrolyten an der Anode weder karbaminsaures Ammonium, noch kohlensaures Ammonium bilden, denn eine derartige Reaktion würde nach unsern vergeblichen Löslichkeitsversuchen mit Ammonkarbonat und -karbaminat in verflüssigtem Ammoniak die sofortige Bildung eines Niederschlages zur Folge haben müssen. Der Elektrolyt bleibt aber während der ganzen Dauer der Elektrolyse vollkommen klar. Um diese Behauptung zum Überfluss noch durch den direkten Versuch zu stützen, stellte ich nochmals flüssiges Ammoniak her und leitete in die Flüssigkeit trockenes Kohlensäuregas ein; die sofortige Bildung eines Niederschlages von Ammoniumkarbaminat bestätigt unsere Annahme. Bei der Bildung von Harnstoff durch Elektrolyse von Ammonformiat in verflüssigtem Ammoniak muss es sich demnach um den sofortigen Verbrauch des naszierenden Kohlendioxyds unter Bildung von Harnstoff oder um eine Reaktion von anderer Art handeln, deren Wesen wir noch nicht überblicken können.

IV. Über die Bildung von Harnstoff in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Methylalkohol.

Nach der Beobachtung der anodischen Harnstoffzerstörung durch Kappeler hatten wir schon früher bei Gelegenheit unserer Versuche, durch geeignete Bedingungen die Harnstoffzerstörung auszuschalten, versucht, durch Zusatz von Methylalkohol auch aus gewöhnlicher Ammonkarbonatlösung durch Elektrolyse mit Gleichstrom Harnstoff zu erhalten. Wir gingen hierbei von der Annahme aus, dass der an der Anode durch Zerfall der Karbonatanionen entstehende Sauerstoff in erster Linie den leichter oxydierbaren Methylalkohol angreifen und in höhere Oxydationstufen überführen werde. Hierbei müsste aber das zur Bildung der Salpetersäure erforderliche hohe Oxydationspotential stark abnehmen und mit dieser Abnahme wäre die Möglichkeit der Harnstoffbildung auch in gewöhnlichem Ammonkarbonat gegeben.

Die Möglichkeit dieser Abnahme des Oxydationspotentials durch Zusatz anderer Stoffe hat O. Dony-Hénault[1]) durch Messung der Zersetzungsspannungen bezw. der Änderungen der Zersetzungsspannungen, welche der Elektrolyt durch Zusatz eines andern Stoffes erfährt, dargelegt. Dony-Hénault zeigte, dass bei Anwendung von Platinelektroden die Entladung der OH-Ionen in verdünnter Schwefelsäure bei einem niedrigeren Potential stattfindet, wenn der anodische Raum z. B. Äthyl- und Methylalkohol enthält.

Es war anzunehmen, dass die gleichen Verhältnisse der Veränderung des Oxydationspotentials bei Zusatz von Methylalkohol, wie sie in schwefelsaurer Lösung in der genannten Untersuchung auf experimentellem Wege dargelegt worden sind, auch bei der Elektrolyse in ammoniakalischer Lösung wiederzufinden wären.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 6, pag. 533.

Meine anfänglich mit gewöhnlicher Ammonkarbonatlösung unter Zusatz von 5 bis 15 ccm Methylalkohol angestellten Versuche schienen allerdings nicht das gewünschte Resultat geben zu wollen. Der Elektrolyt wurde nach Durchführung der Elektrolyse in der früher beschriebenen Weise verarbeitet und ergab beim Verdampfen des alkoholischen Auszuges eine gelbe, syrupartige Flüssigkeit, in der auch beim Abkühlen und nach langem Stehen im Exsikkator keine Kristallbildung eintrat, sodass die qualitativen Reaktionen auf Harnstoff mit dem ganz unreinen Produkt angestellt werden mussten. Von allen qualitativen Reaktionen auf Harnstoff erhielt ich nur die Fällung mit Merkurinitrat, die aber viele andere organische Verbindungen mit Amidogruppen auch geben können; ein Ausbleiben der übrigen Reaktionen konnte aber andererseits nicht zu Ungunsten der Harnstoffbildung ausgelegt werden. Diese Schwierigkeit veranlasste mich, die Zusammensetzung der Lösung etwas zu ändern, um vielleicht bei grösserer Ammoniakkonzentration günstigere Verhältnisse zu treffen.

Es wurde hierzu eine Lösung von wässerigem Ammoniak bereitet, die in bezug auf Ammoniak vierfach normal war und der Lösung pro 400 ccm 100 gr gewöhnliches Ammonkarbonat zugesetzt. Diese Lösung ergab nach der Elektrolyse beim Verdampfen der alkoholischen Lösung zwar auch noch ein verunreinigtes Produkt, aus dem aber doch nach kurzer Zeit Kristalle erhältlich waren, die durch Abpressen auf einem Tonteller und Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden konnten.

Diese Kristalle zeigten den Schmelzpunkt 132° und alle charakteristischen Reaktionen des Harnstoffes.

Noch besser gestalten sich die Verhältnisse bezüglich der Bildung eines reineren Produktes bei der Anwendung von in bezug auf Ammoniak noch konzentrierteren Lösungen.

Die in bezug auf Ammoniak und Ammonkarbonat gesättigte Lösung ergab bei Zusatz von 5 ccm Methylalkohol

an einer Platindrahtnetzanode und bei einer Stromdichte von 0,091 A/cm² an der Anode in 46 Ampèrestunden bei der Titration eine Ausbeute an Harnstoff von 0,75 gr, also in 100 Ampèrestunden 1,63 gr Harnstoff, während die gleiche Lösung unter gleichen Bedingungen, aber ohne Zusatz von Methylalkohol 0,60 gr pro 100 Ampèrestunden liefert; der Betrag von 1,03 gr ist also dem Umstand der Anwesenheit von Methylalkohol zuzuschreiben.

Erinnern wir uns an den Betrag der Harnstoffzerstörung in der in bezug auf Ammoniak gesättigten Lösung, die, wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, pro 100 Ampèrestunden 1,05 gr ausmacht, so sieht man, dass der Betrag der Harnstoffzerstörung mit dem durch die Anwesenheit des Methylalkohols bedingten Mehrbetrag der Bildung von Harnstoff auffallend übereinstimmt. Mit dem Zusatz von Methylalkohol ist also diejenige Bedingung erfüllt, die die unter den gegebenen Umständen überhaupt mögliche Harnstoffausbeute liefert; d. h. es findet an der Anode keine Zerstörung von Harnstoff mehr statt. Damit wäre das zu Anfang des Kapitels I gestellte Problem vollständig gelöst.

Indes darf die anfangs ausgesprochene Anschauung doch nur mit grosser Reserve für die Erklärung der Harnstoffbildung in diesem Fall herangezogen werden.

Bei Anwendung von Methylalkohol zur Verhinderung der Oxydation des Harnstoffs an der Anode war uns natürlich von Anfang an klar, dass der Methylalkohol nicht ausschliesslich im genannten Sinne wirkt, sondern dass er auch selbst bei der Oxydation Harnstoff zu liefern imstande ist. Aus Methylalkohol erhielt F. Hofmeister[1]) auch auf rein chemischem Weg durch Oxydation in ammoniakalischer Lösung mittels Kaliumpermanganat Harnstoff.

K. Elbs und O. Brunner[2]) haben in einer Unter-

[1]) Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie VI, 481 (Hofmeister).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 6, pag. 604.

suchung über die elektrolytische Oxydation von einwertigen Fettalkoholen an verschiedenen Anoden in schwefelsaurer Lösung gezeigt, dass unter den primären Oxydationsprodukten des Methylalkohols sich vorfinden Formaldehyd und Ameisensäure. Die elektrolytische Oxydation in ammoniakalischer Lösung wird analog verlaufen; es bildet sich Ammonformiat, dessen Anion durch Zerfall und Oxydation in der ammoniakalischen Lösung die Bedingung zur Bildung von Harnstoff liefert. Sie kann in reichlichem Masse eintreten, weil nach unsern zuletzt beschriebenen Versuchen der bei der Oxydation einmal entstandene Harnstoff bei Gegenwart von Methylalkohol an der Anode vollständig unversehrt bleibt.

Um die Richtigkeit dieser Überlegung festzustellen, wählte ich zur elektrolytischen Oxydation des Methylalkohols eine ammoniakalische Lösung von Ammonnitrat, die in bezug auf Ammoniak gesättigt, in bezug auf Ammonnitrat $^1/_2$fach normal war. In dieser karbonatfreien Lösung konnte natürlich nur der Methylalkohol den Kohlenstoff für die Harnstoffsynthese liefern. Die erwähnte Lösung mit Zusatz von 5 ccm Methylalkohol ergab bei einer Stromdichte an der Anode von 0,128 A./cm^2 Harnstoff in einer Ausbeute von 0,85 gr in 63 Ampèrestunden, also 1,35 gr pro 100 Ampèrestunden. Die Bildung von Hexamethylentetramin konnte nicht nachgewiesen werden.

Man darf auf Grund dieser Beobachtungen die Vermutung aussprechen, dass die elektrolytische Oxydation von Methylalkohol in ammoniakalischer Lösung nicht stehen bleibt bei der nächsten Oxydationsstufe des Formaldehyds, sondern dass sie primär vollständig oder zum grössten Teil zur Ameisensäure führt, die dann ihrerseits bei der Oxydation an der Anode Harnstoff liefert.

V. Über die Bildung von Harnstoff an Graphitanoden in ammoniakalischer Lösung.

A. Elektrolyse in wässeriger Lösung.

Es ist bereits früher erwähnt worden, dass in unserm Karbaminat - Ammoniak - Elektrolyten andere Metalle ausser Platin als Anoden nicht verwendbar sind, da sie stark angegriffen werden. Wohl aber können neben den bereits erwähnten Eisenoxydoxydulanoden, die nicht merklich geringere Ausbeute liefern, als die Platinanoden, Kohlen- und Graphitanoden auch in unserm Elektrolyten gut Verwendung finden.

Es ist dabei allerdings zu berücksichtigen, dass an Kohle- und Graphitanoden, wie Millot nachgewiesen hat, Harnstoffbildung auch ohne Zusatz von Karbonat oder überhaupt kohlenstoffhaltigen Verbindungen zum Elektrolyten in der ammoniakhaltigen Lösung eintritt, wo infolgedessen das Material der Anode den Kohlenstoff für die Harnstoffsynthese liefern muss. Andererseits war vorauszusehen, dass bei Anwendung unseres Karbaminat-Ammoniak-Elektrolyten und Graphitanoden Harnstoffbildung nicht nur nach der Reaktion von Millot eintreten, sondern dass auch das Karbonat bezw. Karbaminat der Lösung zur Harnstoffbildung beitragen werde, und als Folge davon war mit Sicherheit eine Erhöhung der Harnstoffausbeute anzunehmen.

Aus dem Grund und weil die Millot'sche Harnstoffsynthese geeignet erschien, uns einen weitern Einblick in das Wesen der Harnstoffbildung zu verschaffen, haben wir die Bildung von Harnstoff an Graphitanoden in karbonatfreien und karbonathaltigen Lösungen in unsere Untersuchung einbezogen.

Es war natürlich notwendig, da Millot darüber keine Messungen angestellt hat, zuerst die Verhältnisse der Harnstoffbildung in der karbonatfreien Lösung klar-

zulegen namentlich mit Bezug auf deren Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration; hierzu verwendete ich wässerige Ammoniaklösungen mit Zusatz von soviel Ammonnitrat, dass alle Lösungen in bezug auf dieses Salz wieder $^1/_2$fach normal waren. In bezug auf freies Ammoniak wurden sie eingestellt auf die Konzentrationen von 1, 4, 8 und 16 Grammäquivalenten Ammoniak.

Der Apparat bestand in einem unten zugeschmolzenen 5 cm weiten Glaszylinder, der oben durch einen Kork verschliessbar war. Als Kathode wurde ein U-förmig gebogenes Bleirohr verwendet, durch das kaltes Wasser floss, als Anode diente ein Graphitstab; die Temperatur wurde auf 15° gehalten.

Tabelle 8.

Abhängigkeit der Harnstoffausbeute an Graphitanoden von der Ammoniakkonzentration.

NH_3 Konzentr.	Amp.	Stromdichte	Ampstd.	Harnstoffbildung	Harnstoff pro 20 Ampèrestd.
1	2	0,182	5	0,005	0,02 gr
4	5	0,455	30	0,20	0,13 „
8	5		20	0,40	0,40 „
16	5		30	0,45	0,30 „

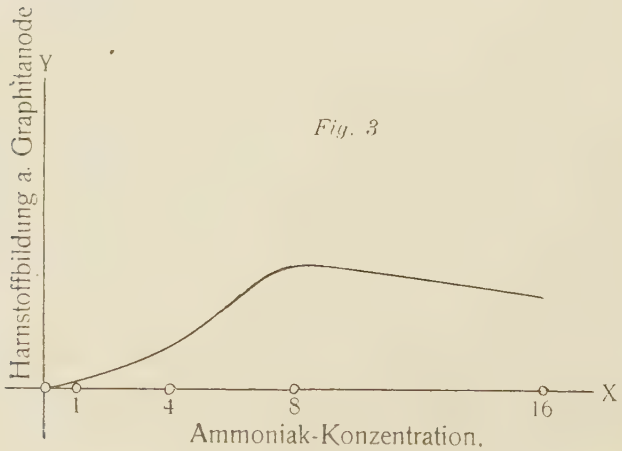

Fig. 3

Rein äusserlich zeigt sich eine Verschiedenheit bei der Verwendung der vier Lösungen zur Elektrolyse darin, dass die Graphitanode um so weniger dem zerstörenden Einfluss des Stromes unterliegt, je grösser die Ammoniakkonzentration der Lösung ist. Wegen dieser durch hohe Stromdichte und lange Dauer der Elektrolyse natürlich noch begünstigten Zerstörung der Graphitanode konnte bei Versuch 1 weder die gleiche Stromdichte, wie bei den übrigen Versuchen gewählt, noch die Elektrolyse während einer grössern Ampèrestundenzahl durchgeführt werden.

Die Harnstoffbildung an Graphitanoden zeigt nach der graphischen Darstellung der Versuchsserie 8 ein ähnliches Anwachsen mit zunehmender Ammoniakkonzentration wie an Platinelektroden, wobei aber für die Harnstoffbildung an Graphitanoden bei einer Konzentration von ca. 8 Grammäquivalenten Ammoniak ein bestimmtes Maximum ereicht ist. Von jener «kritischen» Ammoniakkonzentration weg, bei der, wie unsere Messungen an Platinanoden gezeigt haben, die Sauerstoffentwicklung an der Anode nahezu vollständig durch die Stickstoffentwicklung abgelöst wird, nimmt die Harnstoffausbeute langsam ab.

Die Millot'sche Harnstoffbildung erklärt sich aus dem Angriff des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs auf die Graphitanode, wobei auf direktem oder möglicherweise indirektem Weg naszierende Kohlensäure entsteht, die mit dem in der Lösung vorhandenen Ammoniak die Bedingung zur Bildung von Harnstoff liefert. Wird aber die Ammoniakkonzentration stark erhöht, so können Verhältnisse eintreten, wo der elektrolytisch entwickelte Sauerstoff in vermehrtem Grad dazu dient, das vorhandene Ammoniak zu Stickstoff zu oxydieren, wo also die Harnstoffbildung aus dem Anodenmaterial abnehmen muss.

Bei Gelegenheit meiner Versuche zur elektrolytischen Oxydation von Methylalkohol habe ich auf die Tatsache hingewiesen, dass im Karbaminat-Ammoniak-Elektrolyten

bei Zusatz von 5 ccm Methylalkohol die beste, unter den angewendeten Bedingungen überhaupt mögliche Harnstoffausbeute im Betrage von 1,63 gr pro 100 Ampèrestunden erreicht ist, dass also die Harnstoffzerstörung auf Null zurückgegangen ist. Die gleichen Verhältnisse treffen wir auch bei Anwendung von Graphitanoden und karbonatfreien ammoniakalischen Lösungen bei Konzentrationen zwischen 8 und 16 Grammäquivalenten Ammoniak, innerhalb welcher Grenzen der Betrag der Harnstoffbildung zwischen 1,5 und 2,0 gr pro 100 Ampèrestunden liegt.

Diese Übereinstimmung bestärkt uns in der Annahme, dass es sich bei beiden Reaktionen um ganz analoge Vorgänge handelt.

Die Anwendung unseres Karbaminat-Ammoniak-Elektrolyten müsste nun, wie bereits dargelegt worden ist, noch eine weitere Erhöhung der Harnstoffausbeute gewähren, da anzunehmen war, dass in ihm Harnstoffbildung sowohl nach der letztgenannten Reaktion infolge der Anwesenheit der Graphitanode, als auch aus dem Karbonat der Lösung eintreten werde.

Ein mit dem genannten Elektrolyten durchgeführter Versuch ergab denn auch bei einer Stromdichte an der Anode von 0,427 A/cm^2 in 23,50 Ampèrestunden 0,92 gr, also pro 100 Ampèrestunden eine Ausbeute von 3,90 gr Harnstoff.

B. Elektrolyse in Divers'scher Flüssigkeit.

Auch in der Divers'schen Flüssigkeit bildet sich durch elektrolytische Oxydation einer Graphitanode Harnstoff.

Zu diesen Versuchen diente der bei Gelegenheit der frühern Elektrolysen in Divers'scher Flüssigkeit beschriebene Apparat, auch die übrigen Versuchsanordnungen blieben dieselben.

Ein Versuch zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs ergab bei einer Stromdichte von 0,137 A/cm² in 11,74 Ampèrestunden 0,21 gr, also pro 100 Ampèrestunden eine Ausbeute von 1,75 gr Harnstoff. Dieses Resultat beweist, dass auch in der Divers'schen Flüssigkeit eine Harnstoffzerstörung an der Graphitanode nicht mehr stattfindet.

VI. Über die Bildung von Acetamidinnitrat durch elektrolytische Oxydation von Alkohol in ammoniakalischer Lösung.

Die Beobachtung, dass durch elektrolytische Oxydation von Alkohol in ammoniakalischer Lösung Acetamidinnitrat sich bildet, ist neu; die Auffindung dieser Reaktion führt sich auf einen Zufall zurück.

Bei Gelegenheit meiner frühern Versuche zur Bildung von Harnstoff durch Elektrolyse mit Gleichstrom verwendete ich eine Lösung von Ammoniumkarbaminat, das, wie schon früher erwähnt, durch Einleiten von Kohlendioxyd und Ammoniak in absoluten Alkohol hergestellt wurde. Zu einem dieser Versuche wurde nun einmal Ammoniumkarbaminat verwendet, das nicht vollkommen vom letzten Rest des Alkohols befreit war. Hierbei ergab der Elektrolyt nach dem Eindampfen mit Baryumkarbonat zur Zerstörung des Ammonnitrates einen Rückstand, aber nicht den gesuchten Harnstoff, der sich in der gewöhnlichen Ammoniumkarbaminatlösung ja nicht bildet, sondern einen Körper, der, durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt, eine deutliche Reaktion auf Salpetersäure ergab; es musste also, da das bei der Elektrolyse gleichfalls entstandene Ammonnitrat durch Eindampfen mit Baryumkarbonat zerstört und aus dem Rückstand entfernt worden war, das salpetersaure Salz einer starken Base vorliegen.

Zum Zwecke der qualitativen und quantitativen Untersuchung wurde von diesem Körper durch eine Reihe von Elektrolysen mit Lösungen aus 100 ccm gewöhnlicher gesättigter Ammonkarbonatlösung, — da bei dieser Reaktion offenbar das Ammonkarbaminat nicht beteiligt ist, kann man gewöhnliche Ammonkarbonatlösung verwenden —, unter Zusatz von 10 ccm Alkohol soviel dargestellt, dass das Produkt bequem gereinigt werden konnte. Die Entfernung des grössten Teiles der bei der

Elektrolyse mit entstehenden schmierigen braunen Nebenprodukte geschah mit Vorteil durch Abpressen auf dem Tonteller; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurden schliesslich rein weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 189° erhalten, die sich in Wasser leicht, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht auflösen.

Die quantitative Analyse ergab folgende Zahlen:

Acetamidinnitrat $CH_3 . C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} \cdot HNO_3 = C_2H_7O_3N_3$.

I. 0,1672 gr gaben 0,1222 gr CO_2 und 0,0888 gr H_2O.
II. 0,2106 gr « 64,5 ccm N_2 bei 19° und 739 mm.
III. 0,2293 gr « 0,7087 gr Nitronnitrat (nach M. Busch Ber. XXXVIII, pag. 861).

Ber. für $C_2H_7O_3N_3$		Gefunden:	I.	II.	III.
C	19,84%		19,93%	—	—
H	5,78%		5,90%	—	—
Gesamt N	34,71%		—	34,82%	—
HNO_3	52,08%		—	—	51,92%

Das Ergebnis der Analyse liess also auf einen Körper von der Zusammensetzung des salpetersauren Salzes des Acetamidins schliessen.

Das Acetamidin und seine Homologen sind in Form ihrer salzsauren und anderer Salze längst bekannt und namentlich von A. Pinner[1]) auf rein chemischem Weg dargestellt und studiert worden. Das bisher noch unbekannte Nitrat des Acetamidins lässt sich aus dem nach Pinner dargestellten salzsauren Salz durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Silbernitrat und Eindampfen des Filtrates leicht gewinnen.

[1]) Ber. XVII, pag. 178.

Der so dargestellte Körper zeigte die gleichen Eigenschaften, den gleichen Schmelzpunkt, die gleiche Löslichkeit etc., wie das auf elektrochemischem Weg gewonnene Präparat, und dieser Identitätsnachweis ergänzte die bereits aus der Analyse gezogene Schlussfolgerung über die Natur der Verbindung: Der Körper vom Schmelzpunkt 189° ist das salpetersaure Salz des Acetamidins.

Was den Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Acetamidinnitrat der Anode anbelangt, so dürfte der Vorgang, soweit wir in der Erklärung heute gehen können, aufzufassen sein als eine doppelte Oxydation, insofern einerseits der der Lösung zugesetzte Alkohol durch den elektrolytisch entwickelten Sauerstoff durch verschiedene Zwischenstufen hindurch zu Acetamidin und andererseits das Ammoniak des als Elektrolyt dienenden Ammonkarbonats zu Salpetersäure bezw. Nitration oxydiert wird.

Als erste Oxydationsstufe des Alkohols dürfte der Acetaldehyd in Betracht fallen; der Acetaldehyd geht vermutlich in der ammoniakalischen Lösung in Aldehydammoniak über, und dieser liefert durch weitere Oxydation auf direktem oder indirektem Weg Acetamidin. Ist diese Überlegung richtig, so muss auch fertiger Acetaldehyd durch elektrolytische Oxydation in einer Ammonkarbonatlösung Acetamidinnitrat liefern, was sich durch den Versuch durchaus bestätigte.

Ammonacetat dagegen gibt unter denselben Umständen keine Spur einer Base bezw. eines Nitrats einer Base: Der Aldehyd oder das Aldehydammoniak ist demgemäss eine wesentliche Zwischenstufe der Acetamidinbildung.

Bei den ersten Versuchen zur Darstellung von Acetamidinnitrat arbeitete ich mit einer gewöhnlichen gesättigten Ammonkarbonatlösung, der pro 100 cm^3 10, später auch nur 5 cm^3 Alkohol zugesetzt wurden. Die Elektrolyse geschah in einer Platinschale, die zugleich als Anode diente; als Kathode wurde entweder ein kleines kreisförmiges Platinblech von 13 cm^2 Oberfläche oder ein in derselben

Ebene mehrmals umgebogenes Bleirohr von ca 18 cm^2 Oberfläche, das zugleich zur Kühlung diente, verwendet.

Die Stromdichte bei der Elektrolyse in gewöhnlicher Ammonkarbonatlösung darf nicht hoch gewählt werden, da bei Überschreiten von 0,02 A/cm^2 die Menge der verunreinigenden Produkte stark zunimmt; diesem Übelstand konnte bis zu einem gewissen Grad abgeholfen werden durch Zusatz von freiem Ammoniak bis zu einer Konzentration von 6 Grammäquivalenten zur gewöhnlichen Ammonkarbonatlösung, indem aus derartigen Lösungen auch bei höherer Stromdichte ein ordentlich reines Produkt erhalten werden kann.

Auch die Wahl des Verhältnisses des zugesetzten Alkohols zur verwendeten Strommenge ist von Einfluss auf das Aussehen des Produktes in dem Sinne, dass bei längerer Dauer der Elektrolyse oder also bei grossem Stromüberschuss auf die gleiche Menge Alkohol die Menge der verunreinigenden Produkte abnimmt.

Es ist anzunehmen, dass die bei der Elektrolyse entstehenden Zwischenprodukte der Oxydation, — man wird hierbei wohl dem sich leicht kondensierenden Acetaldehyd die Hauptrolle zuschreiben müssen —, beim Eindampfen der Lösung die verunreinigenden Nebenprodukte liefern. Mit dieser Vermutung stimmt die angeführte Beobachtung überein, denn je grösser der Stromüberschuss ist, um so vollständiger wird der in der Lösung noch vorhandene Acetaldehyd weiter oxydiert zu Essigsäure, die beim Erwärmen keine schmierigen Stoffe mehr liefert. Offenbar ist die Bildung des Acetamidins eben nicht die einzige Reaktion, sondern ein Teil des Acetaldehyds entgeht der Verwandlung in Aldehydammoniak und fällt andern Vorgängen anheim. Man muss auch die Möglichkeit ins Auge fassen, dass, wenn die gebildete Nitrationmenge der Acetamidinausbeute nicht entspricht, ein Teil des Acetamidins als Base oder als Karbonat beim Eindampfen wieder zerstört wird und verloren geht; darauf deutet der oft beobachtete Geruch nach Acetamid.

Zur Bestimmung der Ausbeute an Acetamidinnitrat in ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, wie Stromdichte, Ammoniakkonzentration der Lösung, Temperatur, Anwendung verschiedener Strommengen auf eine gegebene Menge zugesetzten Alkohols, wurde eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, aus denen sich aber ein klares, übersichtliches Bild, wenn wir von den bereits angeführten Richtlinien absehen, noch nicht konstruieren lässt.

Die dem Wesen nach eigentlich noch völlig unbekannte Reaktion wird in ihren verschiedenen Stadien von den genannten Faktoren vermutlich in ganz verschiedenem Sinne beeinflusst, sodass es notwendig erscheint, die Aufgabe wesentlich zu vereinfachen durch Wahl des Aldehydammoniaks als Ausgangspunkt. Mit dem Studium dieser Frage ist gegenwärtig Herr F. Grieshaber beschäftigt.

Die bisher erhaltenen Ausbeuten an Acetamidinnitrat betragen im günstigsten Fall 2,05 gr rohes Produkt unter Anwendung von 10 Ampèrestunden. Die theoretische Ausbeute müsste, wenn der Strom beide Oxydationsarbeiten (Alkohol zu Acetamidin und Ammoniak zu Nitrat) leistet, 3,76 gr in 10 Ampèrestunden betragen. Die Ausbeuten sind also einstweilen noch sehr verbesserungsbedürftig.

Unser weiteres Interesse galt der Beantwortung der Frage, ob die vorliegende Reaktion sich auf die Homologen des Äthylalkohols ausdehnen liesse. Dies ist tatsächlich der Fall, wie am Beispiel des Propylalkohols gezeigt werden soll.

Propylalkohol in Ammonkarbonatlösung an einer Platinanode oxydiert, liefert Propionamidinnitrat vom Schmelzpunkt 126—127°, das aus Alkohol umkristallisiert werden kann. Es ist viel leichter löslich als Acetamidinnitrat.

Wie das Acetamidinnitrat, so ist auch das Propionamidinnitrat noch nicht dargestellt worden, wohl aber kennt man seit Pinner das salzsaure Salz der Base; der

durch elektrolytische Oxydation von Propylalkohol entstandene Körper vom Schmelzpunkt 126 bis 127° wurde als Propionamidinnitrat charakterisiert durch eine Salpetersäurebestimmung mit Nitron und durch Überführung des Nitrates in das schon von Pinner dargestellte Chloroplatinat und Analyse desselben; das aus Wasser umkristallisierte Salz von der Formel

$$(CH_3 . CH_2 . C\langle^{NH}_{NH_2} H\,Cl)_2\,Pt\,Cl_4$$

zeigte den von Pinner angegebenen Schmelzpunkt von 199 bis 200°.

Das Ergebnis der Analyse war folgendes:

$$CH_3\,CH_2 . C\langle^{NH}_{NH_2} H\,NO_3$$

0,2283 gr Substanz gaben 0,6325 gr Nitronnitrat.

$C_3 H_9 O_3 N_3$: Ber. 46,63% $H\,NO_3$
Gef. 46,54% « .

$$(CH_3 . CH_2 . C\langle^{NH}_{NH_2} H\,Cl)_2\,Pt\,Cl_4.$$

0,2028 gr Substanz gaben 0,0713 gr Pt.

$(C_3 H_9 N_3 Cl)_2 Pt Cl_4$: Ber. Pt 35,18%
Gef. « 35,16%

Die Ausbeute an Propionamidinnitrat beträgt unter den günstigsten Bedingungen 0,5 gr in 10 Ampèrestunden.

Die Möglichkeit der Darstellung von Propionamidinnitrat aus Propylalkohol veranlasste eine Reihe orientierender Versuche vorläufiger Art mit den verschiedensten Alkoholen, mit Glykol und Glycerin, mit Benzylalkohol usw., aber einstweilen ganz ohne den ge-

hofften Erfolg. Auch geht ja aus dem ersten Teil dieser Arbeit hervor, dass Methylalkohol, unter denselben Umständen elektrolytisch oxydiert, ganz und gar kein Formamidinnitrat bildet, sondern die Bildung von Harnstoff veranlasst.

Der Wunsch, gerade diese Reaktion genau zu studieren und kein Mittel unversucht zu lassen, um eventuell gebildetes Formamidinnitrat neben dem Harnstoff nachzuweisen, veranlasste mich gleichzeitig, das Formamidinnitrat auf gewöhnlichem chemischem Weg darzustellen, um seine Eigenschaften kennen zu lernen.

Das salzsaure Formamidin bildet sich nach Pinner[1]) durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine absolut ätherische Lösung von Blausäure und Alkohol und nachherige Behandlung des salzsauren Imidoäthers mit absolut alkoholischem Ammoniak.

Aus dem in dieser Weise dargestellten salzsauren Formamidin, das sehr stark hygroskopisch ist, erhielt ich durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Silbernitrat das salpetersaure Salz des Formamidins, das im Gegensatz zum Chlorhydrat nur eine geringe Hygroskopizität aufweist, aus absolutem Alkohol in schönen langen Kristallnadeln kristallisiert und den Schmelzpunkt 89° zeigt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

$$H-C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} \cdot HNO_3 = CH_5O_3N_3.$$

I. 0,2104 gr Subst. gaben 0,0870 gr CO_2 und 0,0906 gr H_2O.
II. 0,1805 gr « « 61,8 cm^3 N_2 bei 18° und 742 mm.
III. 0,1766 gr « « 0,6169 gr Nitronnitrat.

Ber. für $CH_5O_3N_3$:		Gef.: I.	II.	III.
C	11,19%	11,28%	—	—
H	4,70%	4,83%	—	—
N (Gesamt)	39,31%	—	39,23%	—
HNO_3	58,84%	—	—	58,69%

[1]) Ber. XVI, pag. 1644.

Bei der elektrolytischen Oxydation von Methylalkohol in ammoniakalischer Lösung an Platinanoden bildet sich indes keine Spur dieses Formamidinnitrats, sondern nur, wie an anderer Stelle bereits ausgeführt worden ist, reichliche Mengen von Harnstoff.

Wenn man nun zusammenhält einerseits die Möglichkeit der Darstellung von Amidinen aus Methylalkohol und Propylalkohol, andererseits das Versagen der Reaktion bei Methylalkohol, Benzylalkohol und mehrwertigen Alkoholen, und drittens endlich die nachgewiesene Rolle des Acetyldehyds als Zwischenprodukt bei der Acetamidinbildung, so kommt man notwendigerweise zu folgender Hypothese:

Nur diejenigen Aldehyde liefern Amidine, die normal zusammengesetzte Aldehydammoniake geben können, während Formaldehyd, Benzaldehyd und mehrwertige Aldehyde dazu nicht imstande sind; nur diejenigen Alkohole also werden sich für die Reaktion eignen, die als Oxydationsprodukte normal reagierende Aldehyde geben.

Die Brauchbarkeit dieser Hypothese kann selbstverständlich erst durch weitere Versuche ermittelt werden.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Bei der Elektrolyse einer stark ammoniakalischen Ammonkarbaminatlösung mit Gleichstrom zwischen Platinelektroden entsteht Harnstoff.

2. Die Bildung von Harnstoff ist zurückzuführen auf Reaktionen, die ausschliesslich an der Anode stattfinden. Die Drechsel'sche Harnstoffsynthese aus Ammonkarbaminatlösung mit kommutiertem Gleichstrom ist keine Wechselstrom-, sondern eine Gleichstromreaktion.

3. Als Anoden lassen sich andere Metalle als Platin nicht verwenden, da sie im Karbaminat-Ammoniak-Elektrolyten gelöst werden; wohl aber eignen sich neben Graphit- auch Eisenoxydoxydulanoden zur Harnstoffbildung.

4. Die Harnstoffbildung ist in erster Linie abhängig von der Ammoniakkonzentration der Lösung; sie nimmt zu mit steigender Ammoniakkonzentration; sie erfährt ebenfalls eine Zunahme durch wachsenden Karbonatgehalt der Lösung; die Abhängigkeit der Ausbeute von der Stromdichte an der Anode ist unbedeutend.

5. Bei der Elektrolyse von neutralen und ammoniakalischen Ammonnitrat- bezw. Ammonkarbonatlösungen wird durch Oxydation an der Anode fertig zugesetzter Harnstoff zerstört.

6. Die Harnstoffzerstörung an der Anode nimmt ab bei wachsender Ammoniakkonzentration; sie macht aber auch in der gesättigt ammoniakalischen Lösung einen verhältnismässig bedeutenden Betrag aus.

7. Die tatsächliche Harnstoffausbeute in der gesättigt ammoniakalischen Lösung stellt sich demnach dar als die Differenz aus dem gebildeten und an der Anode gleichzeitig wieder zerstörten Harnstoff.

8. In der stark ammoniakalischen Lösung geht die Oxydation des Ammoniaks zur Salpetersäure stark zurück; an dessen Stelle tritt die Oxydation des Ammoniaks zum Stickstoff.

9. Die Zusammensetzung des Anodengases verändert sich mit wachsender Ammoniakkonzentration im Sinne einer Zunahme des Stickstoff- und einer Abnahme des Sauerstoffgehaltes. In der gesättigten oder nahezu gesättigten ammoniakalischen Lösung findet an der Anode nur noch Stickstoffentwicklung statt.

10. Die Harnstoffzerstörung erklärt sich aus der Einwirkung des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs auf den gebildeten Harnstoff, wobei zur vollständigen Zerstörung ein bestimmtes Oxydationspotential erforderlich ist; mit zunehmender Ammoniakkonzentration nimmt das Oxydationspotential ab und hat in der gesättigt ammoniakalischen Lösung den zur Oxydation des Ammoniaks zum Stickstoff günstigsten Wert erreicht; die Harnstoffzerstörung sinkt hierbei auf ein Minimum.

11. Die Bildung von Harnstoff beruht auf der Einwirkung des an der Anode entstehenden naszierenden Kohlendioxyds auf das Ammoniak der Lösung; es liegt deshalb die Möglichkeit vor, dass alle Elektrolyte, die bei der Elektrolyse an der Anode naszierende Kohlensäure geben, mit dem in der Lösung vorhandenen Ammoniak Harnstoff zu liefern imstande sind.

12. Bei der elektrolytischen Oxydation einer ammoniakalischen Ammonformiatlösung entsteht Harnstoff.

13. Ammoniumkarbaminat, in Divers'scher Flüssigkeit gelöst, gibt bei der Elektrolyse an der Anode Harnstoff.

14. Die Harnstoffzerstörung an der Anode bei der Elektrolyse des Karbaminat-Ammoniak-Elektrolyten wird verhindert durch die Anwesenheit von Methylalkohol. Letzterer hat infolge seiner leichteren Oxydierbarkeit eine starke Abnahme des Oxydationspotentials unter die Grenze der Oxydationsmöglichkeit des Harnstoffs zur Folge.

15. Durch elektrolytische Oxydation von Methylalkohol in ammoniakalischer Lösung entsteht auch ohne Anwesenheit von Ammoniumkarbaminat bezw. -karbonat Harnstoff.

16. Bei der elektrolytischen Oxydation einer Graphitanode in Ammoniak entsteht nach Millot Harnstoff; die Ausbeute nimmt mit steigender Ammoniakkonzentration zu; in der in bezug auf Ammoniak gesättigten oder nahezu gesättigten Lösung wird sie wieder geringer.

17. In der stark ammoniakalischen Lösung sinkt die Harnstoffzerstörung an der Graphitanode auf Null zurück.

18. Die Millot'sche Harnstoffsynthese erklärt sich in gleicher Weise wie die Bildung von Harnstoff an einer Platinanode aus der Einwirkung der naszierenden Kohlensäure auf das Ammoniak der Lösung; die naszierende Kohlensäure entsteht in diesem Fall durch den Angriff des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs auf das Material der Anode.

19. Auch in Divers'cher Flüssigkeit führt die Oxydation der Graphitanode zu Harnstoff.

20. Die Bedingung zur Bildung von Harnstoff bezüglich der Entwicklung von naszierender Kohlensäure kann also in verschiedener Weise erfüllt sein:

a) Durch Zerfall des Anions des Elektrolyten an der Anode;
b) durch Zerfall und Oxydation des Anions an der Anode;
c) durch Oxydation der Anode selbst.

21. Ammonformiat, in flüssigem Ammoniak elektrolysiert, gibt Harnstoff.

22. Durch elektrolytische Oxydation von Alkohol in Ammonkarbonatlösung an Platinanoden entsteht Acetamidinnitrat; die Oxydation führt über Acetaldehyd; letzterer kann gerade so gut als Ausgangspunkt dienen, wie der Alkohol selbst.

23. Propylalkohol liefert durch elektrolytische Oxydation in Ammonkarbonatlösung Propionamidinnitrat. Die vorliegende Reaktion eröffnet vermutlich einen neuen Weg zur Herstellung einer ganzen Reihe von Amidinen durch Oxydation der entsprechenden Alkohole.

24. Methylalkohol liefert bei der elektrolytischen Oxydation in ammoniakalischer Lösung kein Formamidinnitrat, sondern Harnstoff, vermutlich weil der Formaldehyd mit Ammoniak keinen Aldehydammoniak normaler Zusammensetzung gibt.

Inhaltsübersicht.

Seite

Theoretische Einleitung 5

I. Über die Bildung von Harnstoff bei der Elektrolyse einer ammoniakalischen Ammoniumkarbaminatlösung mit Gleichstrom 14

II. Über die Harnstoffzerstörung an der Anode . . . 22

III. Bildung von Harnstoff bei der Elektrolyse mit Gleichstrom unter Verwendung anderer Elektrolyte . . . .

A) Elektrolyse in ammoniakalischer Ammonformiatlösung 33

B) Elektrolyse in Divers'scher Flüssigkeit . . . 36

C) Elektrolyse in verflüssigtem Ammoniak . . . 38

IV. Über die Bildung von Harnstoff in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Methylalkohol 41

V. Über die Bildung von Harnstoff an Graphitanoden in ammoniakalischer Lösung . . . . . .

A) Elektrolyse in wässeriger Lösung 45

B) Elektrolyse in Divers'scher Flüssigkeit . . . 48

VI. Über die Bildung von Acetamidinnitrat durch elektrolytische Oxydation von Alkohol in ammoniakalischer Lösung . 50

VITA.

Ich, Carl Stutz, bin geboren den 8. November 1885 in Winterthur als Sohn des Alfred Stutz, Kaufmann von Winterthur, und der Bertha geb. Leumann. Nachdem ich in Winterthur die Primarschule absolviert und das dortige Gymnasium besucht hatte, kam ich mit dem 14. Altersjahr nach Basel, wo ich im Herbst 1904 die Maturität an der obern Realschule bestand.

Seit meiner im Herbst 1904 erfolgten Immatrikulation widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Fr. Fichter, Hagenbach-Bischoff, Aug. Hagenbach, H. Kinkelin, R. Fueter, R. Nietzki, H. Rupe, H. Veillon, A. Riggenbach, M. Grossmann, R. Flatt.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen der beste Dank ausgesprochen.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter im chemischen Institut der Universität Basel ausgeführt. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter für seine Bemühungen und seine bewährten Ratschläge, die mir im Verlauf dieser Arbeit zu teil wurden, an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Seit Anfang Oktober 1910 bin ich in der anorganischen Abteilung des chemischen Instituts als Unterrichtsassistent angestellt.